

DIAGRAMMES DE PHASES THERMIQUES DES CRISTAUX LIQUIDES EN COLONNES

par

Guillaume Lamoureux

Mémoire présenté au Département de Physique en vue de
l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Décembre 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35738-4

Le 19 déc. 97, le jury suivant a accepté ce mémoire dans sa version finale.
date

Président-rapporteur: M. André-Marie Tremblay _____
Département de physique

Membre: M. Alain Caillé _____
Département de physique

Membre: M. David Sénéchal _____
Département de physique

Membre: M. Denis Morris _____
Département de physique

SOMMAIRE

Nous présentons dans ce mémoire de maîtrise une étude des diagrammes de phases en fonction de la température d'un modèle de cristaux liquides en colonnes. Le composé prototype à l'origine du modèle est le hexa(hexylthio)triphénylène (HHTT), qui a la particularité de posséder deux phases en colonnes distinctes : la phase D_{hd} , caractérisée par de l'ordre à courte portée des positions et orientations des molécules à l'intérieur des colonnes, et la phase H , caractérisée par un ordre à longue portée (ou un quasi-ordre) des mêmes quantités. Nous utilisons l'approximation du champ moyen pour obtenir une fonctionnelle d'énergie libre et pour construire une théorie de type "Landau" des transitions de phases. Nous exécutons également des simulations Monte-Carlo sur un réseau tridimensionnel. Grâce à la haute dimensionnalité du réseau et, dans l'ensemble, à la faible frustration géométrique du système, les résultats des deux approches convergent sous plusieurs aspects, notamment dans le régime quasi-unidimensionnel des couplages.

REMERCIEMENTS

Je remercie Alain Caillé et David Sénéchal, mes codirecteurs. J'ai apprécié leur direction complémentaire et équilibrée, mais surtout leur grande rigueur, leur efficacité et leur pragmatisme vis-à-vis d'un sujet de maîtrise somme toute assez vaste et touffu.

Je tiens aussi à remercier Martin Plumer, pour ses nombreux conseils et sa grande connaissance de la littérature. Et puisqu'il quitte le Département, je lui souhaite du succès dans sa nouvelle carrière américaine.

Je salue la "gang" du Département et les collègues de bureau: Stéphane, Benoît, René, Jacques, Philippe, Steve, Dave, Chrystelle, Francis, Laurent, François, l'autre Stéphane, Keyvan, Jean-François, Guy, Driss, Abdelouahab, et j'en passe. Plusieurs sont partis, d'autres sont arrivés depuis peu. Je les remercie de faire en sorte qu'au Département, on ne s'ennuie jamais.

Merci aussi à ma famille, qui me supporte depuis que je suis "petit comme ça" et à mes amis du baccalauréat, pour leur enthousiasme pendant ces belles années.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'appui financier du Département de physique, du Centre de Recherche en Physique du Solide et de l'Université de Sherbrooke.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	vi
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
1.1 Cristaux liquides	1
1.2 Phases en colonnes	2
1.3 Système étudié	4
1.4 Contexte du travail	6
CHAPITRE 2: MODELE	8
2.1 Degrés de liberté	8
2.2 Interactions intra-colonnes	9
2.3 Interactions inter-colonnes	10
CHAPITRE 3: CALCULS EN CHAMP MOYEN	13
3.1 Approximation du champ moyen	13
3.2 Hamiltonien du champ moyen	15
3.3 Analyse de la divergence de la susceptibilité	16
3.4 Minimisation de la fonctionnelle d'énergie libre	22
3.4.1 Développement de la fonctionnelle d'énergie libre	22
3.4.2 Paramètres d'ordre	26
3.4.3 Configurations d'hélicité	27
3.4.4 Diagrammes à température critique	30

3.4.5 Diagrammes en température	34
CHAPITRE 4: SIMULATIONS MONTE-CARLO	43
4.1 Méthode générale	43
4.1.1 Échantillonnage selon l'importance	43
4.1.2 Algorithme de Metropolis	44
4.1.3 Conditions initiales	46
4.1.4 Métastabilité	46
4.1.5 Erreurs statistiques	47
4.1.6 Ralentissement critique	48
4.1.7 Conditions aux frontières	49
4.1.8 Algorithme de torsion	50
4.2 Système unidimensionnel à trois colonnes	51
4.2.1 Méthode	52
4.2.2 Résultats	54
4.3 Système tridimensionnel	56
4.3.1 Méthode	56
4.3.2 Diagramme de phases thermique	57
CONCLUSION	61
ANNEXE: Calcul de $ \langle S_{\mu m} \rangle $	63
BIBLIOGRAPHIE	64

LISTE DES FIGURES

1. Illustration des phases nématiques et smectiques pour des molécules allongées et plates.	2
2. Série homologue C_n des hexa(alkylthio)triphénylènes.	4
3. Schéma du réseau triangulaire de colonnes.	7
4. Schéma tridimensionnel des couplages pour trois colonnes.	11
5. Diagramme de phases à température critique d'après l'étude de la divergence de la susceptibilité.	19
6. Graphiques de $g = g(J)$ pour plusieurs valeurs de J_2	20
7. Profil du vecteur d'onde critique en fonction de $J + G$ ou de $J - G$	21
8. Température critique en fonction de J et G pour $J_2 = -1$	21
9. Intégrale de l'inverse de la fonction $f(x) = I_1(x)/I_0(x)$ et ses développements aux quatrième et sixième ordres.	24
10. Configurations d'hélicité et différences des phases dans le plan $J-G$	30
11. Diagrammes de phases à température critique pour $J_2 = -0.4, -0.6, -0.8$ et -1.0	31
12. Allures de F autour de $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, selon une direction propre.	32
13. Diagramme de phases thermique pour $G = 1$ et $J_2 = -1$	35
14. Diagramme de phases thermique pour $G = 2$ et $J_2 = -1$	36
15. Diagramme de phases thermique pour $G = 3$ et $J_2 = -1$	36
16. Diagramme de phases thermique pour $G = 4$ et $J_2 = -1$	37
17. Diagramme de phases thermique pour $G = 0.1$ et $J_2 = -1$	38
18. Diagramme de phases thermique pour $G = 0.2$ et $J_2 = -1$	39
19. Diagramme de phases thermique pour $G = 0.3$ et $J_2 = -1$	39
20. Diagramme de phases thermique pour $G = 0.4$ et $J_2 = -1$	40

21. Diagramme de phases thermique pour $G = 0.5$ et $J_2 = -1$	40
22. Schéma des orientations et des amplitudes moyennes des molécules dans les phases linéairement polarisées.	41
23. Schéma des orientations et des amplitudes moyennes des molécules dans les phases elliptiques.	42
24. Profils $\langle c_1(q, T) \rangle$ et $\langle s_1(q, T) \rangle$ pour $J = -0.15$, $G = 0.1$ et $J_2 = -1$ pour un réseau unidimensionnel de trois colonnes.	55
25. Profils $c_1(q, T)$ et $s_1(q, T)$ pour $J = -0.15$, $G = 0.1$ et $J_2 = -1$ pour un réseau tridimensionnel.	58
26. Diagramme de phases thermique obtenu par simulation Monte Carlo pour $G = 0.1$ et $J_2 = -1$	60

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Cristaux liquides

Pour plusieurs composés organiques, il existe, entre la phase cristalline et la phase liquide isotrope, des phases dites *mésomorphes* [1,2] qui présentent des symétries propres à la fois à un cristal et à un liquide. On appelle ces composés des *cristaux liquides*. Alors que, dans un cristal, les éléments constitutants occupent des positions régulièrement espacées (ordre à longue portée) et que, dans un liquide, ils occupent des positions désordonnées (ordre à courte portée), un cristal liquide possède *à la fois* de l'ordre à courte portée et de l'ordre à longue portée. Par exemple, certaines composantes des positions des éléments constitutants peuvent être ordonnées, alors que certaines autres peuvent être désordonnées.

Un ingrédient essentiel des mésophases est l'anisotropie conformationnelle des molécules constitutantes. Elles sont habituellement soit allongées, soit plates, et leur forme particulière est déterminante dans la nature des phases observées. Chaque molécule possède des degrés de liberté positionnels et orientationnels (en plus des degrés de liberté internes, si elle n'est pas rigide). Les degrés de liberté d'orientation interviennent souvent dans les transitions vers des mésophases.

Les trois cas suivants peuvent se présenter :

Phases nématiques. Le composé est liquide du point de vue des variables positionnelles mais, contrairement à un liquide isotrope, il existe un ordre à longue portée des degrés de liberté orientationnels (voir Figure 1 a-b). C'est un liquide anisotrope : habituellement, la longueur de corrélation des positions suivant un certain axe est différente de celle dans les directions perpendiculaires.

Phases smectiques. Le composé est constitué de plans liquides superposés régulièrement selon une direction. Les phases smectiques présentent un ordre

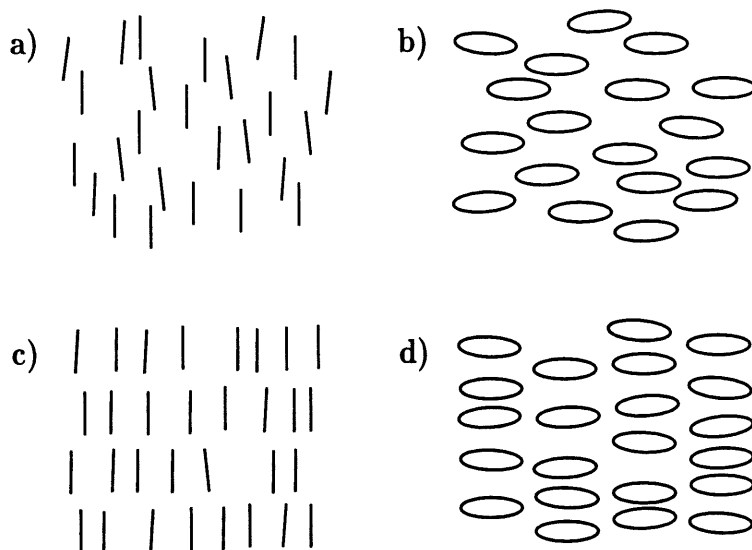


Figure 1: Illustration des phases nématiques [a) et b)] et smectiques [c) et d)] pour des molécules allongées et plates.

positionnel et orientationnel à longue portée dans une direction (voir Figure 1 c-d).

Phases en colonnes. Le composé présente un ordre cristallin bidimensionnel. Il est constitué de colonnes liquides (ou *quasi-liquides*) disposées régulièrement dans le plan. Ces phases sont au coeur des travaux de ce mémoire.

1.2 Phases en colonnes

Les cristaux liquides en colonnes se présentent comme un réseau bidimensionnel de colonnes liquides (ou *quasi-liquides*, comme nous l'expliquerons plus loin) pouvant glisser librement les unes contre les autres. Ils sont généralement constitués de molécules discoïdes, dont les empilements forment les colonnes. Chaque molécule possède les degrés de liberté suivants : position (coordonnées x, y, z), orientation (angle θ) et inclinaison (deux angles). On choisira l'axe z le long des colonnes.

Généralement, par simple économie d'espace, les colonnes se disposent dans le plan sur un réseau triangulaire. Toutefois, si les molécules possèdent une

inclinaison moyenne non-nulle par rapport à l'axe des colonnes, le réseau cristallographique bidimensionnel sera rectangulaire centré ou oblique [3]. On note D_h les phases en colonnes formant un réseau triangulaire (D est pour *discotique* et h pour *hexagonal*) et D_r les phases formant un réseau rectangulaire. On ajoutera un indice d si les molécules à l'intérieur d'une même colonne ont des positions désordonnées selon z et un indice o si elles ont des positions "ordonnées".

La stabilité des phases en colonnes telles que décrites plus haut n'est pas évidente à priori. On sait, par exemple, que l'instabilité de Landau-Peierls (voir [4]) détruit l'ordre à longue portée dans les systèmes unidimensionnels. Il est important de vérifier qu'aucun mécanisme similaire ne puisse détruire les phases en colonnes, notamment les phases D_{hd} et D_{ho} .

À l'aide de l'expression de l'énergie libre en fonction des déplacements u_x , u_y et u_z des colonnes par rapport à leurs positions d'équilibre et à l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie, on peut montrer que, dans les phases où les colonnes glissent librement les unes sur les autres, les fluctuations quadratiques des déplacements selon z divergent proportionnellement à L (la longueur des colonnes) [1,5]. Les corrélations de densité le long des colonnes décroissent exponentiellement. Ce comportement est compatible avec les observations sur les phases D_{hd} , mais contredit l'existence pourtant confirmée de phases D_{ho} (voir notamment [6,7]). Une étude plus récente, incluant dans l'énergie libre les couplages élastiques des degrés de liberté d'orientation [8], montre toutefois qu'il peut s'établir dans les colonnes de la phase D_{ho} un *quasi-ordre* positionnel. En autant que les colonnes présentent un ordre hélicoïdal, on a des fluctuations de u_z^2 divergeant comme $\ln(L)$ et des fluctuations de u_x , u_y et u_θ finies quand $L \rightarrow \infty$.

Ainsi, qualifier les phases D_{ho} et D_{ro} d'"ordonnées" est un peu abusif : il pourrait s'agir en fait de quasi-ordre, et les phases o pourraient être des cas limites de cristaux liquides. Toutefois, en pratique, on ne peut pas rejeter l'éventualité que la phase D_{ho} soit simplement une phase cristalline fragile.

1.3 Système étudié

Le prototype du composé discoïde étudié est un dérivé du triphénylène, de la famille des hexa(alkylthio)triphénylènes (voir Figure 2). Ces composés sont constitués d'une partie centrale rigide et de six chaînes flexibles d'hydrocarbures. La flexibilité des chaînes de carbone dépend de la température et le composé possède un important caractère thermotrope. Le coeur rigide assure le caractère discoïde de la molécule. On identifie chaque composé de la famille par le nombre d'atomes de carbone dans chaque chaîne : C4, C5, ..., Cn.

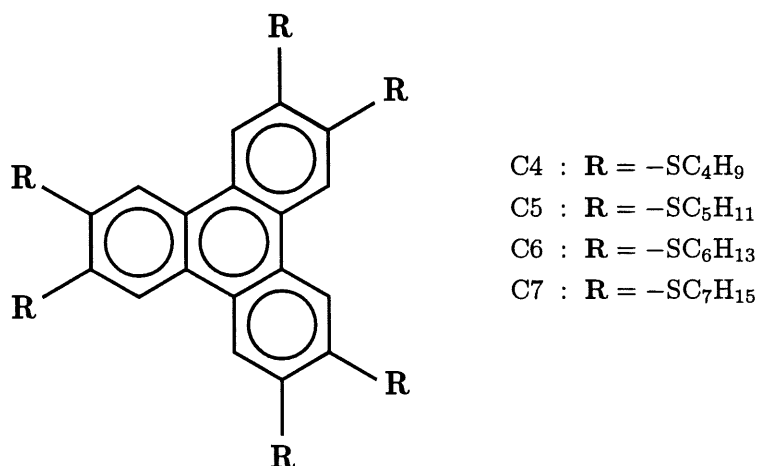
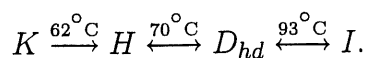


Figure 2: Série homologue Cn des hexa(alkylthio)triphénylènes. On s'intéresse particulièrement au composé C6 (HHTT).

Nous nous intéressons au composé C6, l'hexa(hexylthio)triphénylène, aussi appelé HHTT. Il est le seul de la série à présenter à la fois des phases *I* (liquide isotrope), *D_{hd}*, *H* (une phase *D_{ho}* hélicoïdale) et *K* (cristal monoclinique). Ces phases ont été identifiées par des mesures de diffraction X sur des échantillons de HHTT en poudre [9] et en filaments [6,10,7] (voir [11] pour un résumé des résultats expérimentaux). La séquence des transitions est la suivante :



Pour des composés semblables au HHTT, des calculs de conformation d'une molécule isolée et de dimères [12,13] montrent que la conformation la plus stable est celle où les six chaînes flexibles sont alternativement au-dessus et au-dessous du plan de la structure de triphénylène. Cet arrangement des chaînes dote la molécule d'une chiralité, et le groupe de symétrie ponctuel de la molécule n'est plus C_3 , mais D_3 . Dans cette conformation, un empilement de molécules de même chiralité adoptera une torsion naturelle : chaque molécule s'empilera sur la précédente avec une différence d'orientation $\alpha \neq 0$, positive ou négative selon la chiralité des molécules. Notons toutefois que, pour une molécule isolée, il n'apparaît pas clairement que la chiralité est précisément définie : les calculs conformationnels [12] montrent que la barrière d'énergie entre les configurations de chiralités inverses a une valeur comparable à l'énergie thermique dans les phases H et D_{hd} .

La phase D_{hd} du HHTT ($70^\circ\text{C} < T < 93^\circ\text{C}$) possède un ordre positionnel à longue portée dans le plan xy (la longueur de corrélation dans les directions perpendiculaire aux colonnes, ξ_\perp , est supérieure à 800\AA , la limite expérimentale). Les colonnes sont disposées sur un réseau triangulaire, séparées d'une distance $d_\perp = 20,9\text{\AA}$ à $T = 90^\circ\text{C}$ et $d_\perp = 21,5\text{\AA}$ à $T = 72^\circ\text{C}$. À l'intérieur d'une colonne, la distance inter-moléculaire moyenne est $d_\parallel = 4,8\text{\AA}$ et l'ordre positionnel est à courte portée : $\xi_\parallel = 16\text{\AA}$ (4 molécules) à $T = 89^\circ\text{C}$ et $\xi_\parallel = 30\text{\AA}$ (8 molécules) à $T = 79^\circ\text{C}$. Dans cette phase, les chaînes aliphatiques sont relativement flexibles et ont une fonction lubrifiante vis-à-vis des colonnes de structures aromatiques. Les colonnes glissent librement le long de leur axe.

Au fur et à mesure qu'on abaisse la température, les chaînes se raidissent et s'étirent. Proche de la transition vers la phase H , les molécules ont un diamètre plus grand que la distance entre les colonnes. Les molécules voisines dans le plan s'emboîtent comme des roues d'engrenage et s'orientent les unes par rapport aux autres.

La phase H ($62^\circ\text{C} < T < 70^\circ\text{C}$) présente de l'ordre positionnel à l'intérieur des colonnes (qui pourrait être du quasi-ordre, tel que proposé dans [8]).

La distance inter-colonne est $d_{\perp} = 21,7\text{\AA}$ et la distance inter-moléculaire est $d_{\parallel} = 3,6\text{\AA}$ et $\xi_{\parallel} > 800\text{\AA}$. Chaque colonne présente également un ordre orientationnel hélicoïdal : chaque molécule est tournée par rapport à la précédente d'un angle commensurable $\alpha = 45^{\circ}$ constant sur toute la plage de température de la phase. Cette valeur commensurable de α a été obtenue par des expériences de diffraction sur des poudres [9], mais les expériences sur des filaments suspendus [6,10,7] donnent $\alpha \approx 45,5^{\circ}$, une valeur incommensurable attribuée à des effets de surface [11]. On retrouve la même orientation à chaque 8 molécules mais, parce que les molécules ont une symétrie D_3 , le nombre de commensurabilité de cette phase spirale est $3/8$. Les orientations des molécules sont corrélées d'une colonne à l'autre.

Pour réduire la frustration associée à sa géométrie triangulaire, le réseau de colonnes se réorganise en un super-réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^{\circ}$ (voir Figure 3). Le tiers des colonnes est déplacé verticalement d'une demi-distance inter-moléculaire ($d_{\parallel}/2$). On a donc ainsi deux sous-réseaux décalés, tels qu'illustré à la Figure 3. Les colonnes déplacées sont d'hélicité opposée à celle des autres ($\alpha = -45^{\circ}$ au lieu de $+45^{\circ}$).

La phase H est très semblable à une phase cristalline et la question du mécanisme réel de la transition $D_{hd} \leftrightarrow H$ est encore ouverte. Dans ce travail, nous étudions l'apparition de l'ordre orientationnel en supposant que les molécules de HHTT occupent déjà des positions bien définies. Néanmoins, il est possible que l'ordre dans les colonnes soit un quasi-ordre et que les fluctuations soient suffisamment importantes pour liquéfier les colonnes à grande échelle.

1.4 Contexte du travail

À l'heure actuelle, l'entreprise de construire un modèle reproduisant les caractéristiques principales des phases D_{hd} et H du composé HHTT et d'en calculer le diagramme de phases a progressé à un rythme plus qu'encourageant. Hébert, Caillé et Bel Moufid [14], Hébert et Caillé [15] et Caillé, Hébert et Plumer [16] ont étudié l'état fondamental d'une colonne dans un champ

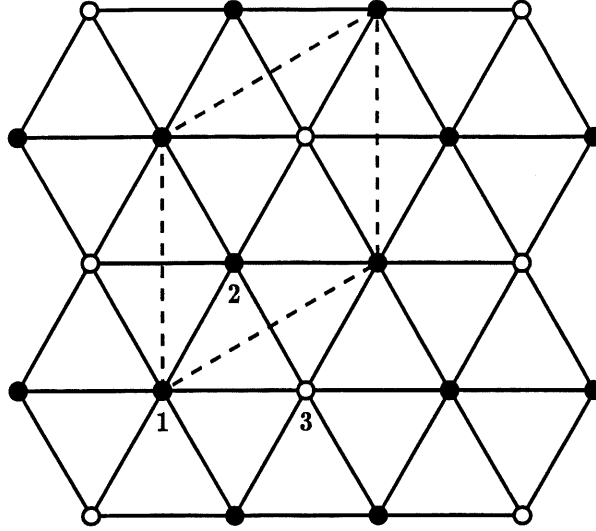


Figure 3: Schéma du réseau triangulaire de colonnes. Les points vides représentent les colonnes déplacées de $d_{\parallel}/2$ ($\mu = 3$) et les points pleins, les colonnes non déplacées ($\mu = 1$ et 2). Les traits pointillés représentent la cellule élémentaire du super-réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$.

d'anisotropie. Plumer, Caillé et Heinonen [17] ont introduit les interactions octopolaires dans le modèle à plusieurs colonnes et ont montré qu'elles permettaient de stabiliser des configurations d'hélicité $(++-)$. Hébert et Caillé [18] ont étudié en champ moyen les diagrammes thermiques d'un modèle bidimensionnel de variables XY et Ising couplées. Hébert et Plumer [19] ont obtenu des diagrammes du même modèle par le groupe de renormalisation et par des simulations Monte-Carlo. Finalement, Hébert et Caillé [20] ont obtenu l'état fondamental du modèle chirale tridimensionnel.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur les diagrammes thermiques du modèle tridimensionnel, obtenus par des calculs en champ moyen et des simulations Monte-Carlo. Il s'inscrit naturellement dans la suite des travaux de Hébert, Caillé, Plumer et leurs collaborateurs.

CHAPITRE II

MODELE

Dans ce Chapitre, nous introduisons le modèle retenu pour représenter les phases H et D_{hd} du HHTT. Ce modèle tient compte du déplacement du tiers des colonnes, permet une modulation le long des colonnes et incorpore le caractère octopolaire des molécules. Il néglige les déplacements des molécules par rapport à leurs positions d'équilibre et ne conserve pour chaque molécule qu'un seul degré de liberté d'orientation.

2.1 Degrés de liberté

Dans la phase H , on peut repérer une molécule par la position de sa colonne dans le plan et par sa propre position dans la colonne. Puisque dans la phase H le réseau triangulaire de colonnes forme un super-réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ (voir Figure 3), on utilisera les indices i et j pour identifier la cellule élémentaire du super-réseau (chacune contenant trois colonnes), un indice μ (de 1 à 3) pour identifier la colonne et k pour identifier la molécule dans la colonne. En d'autres mots, les indices (i, j, k) , qu'on représentera formellement par m , identifient la plaquette de trois molécules et μ la molécule à l'intérieur de la plaquette. Les molécules $\mu = 1$ et 2 appartiennent aux colonnes non-déplacées et les molécules $\mu = 3$ appartiennent aux colonnes déplacées de $d_{\parallel}/2$.

Chaque molécule (μ, m) , si on l'assimile à un disque, possède une position $\mathbf{r}_{\mu m}$, une orientation $\theta_{\mu m}$ et deux inclinaisons $\vartheta_{\mu m}^x$ et $\vartheta_{\mu m}^y$. Notre modèle néglige les effets d'inclinaison des molécules et nous posons $\vartheta_{\mu m}^x = \vartheta_{\mu m}^y = 0$. Les composantes planaires des positions des molécules sont fixées sur le réseau triangulaire. Les composantes z , malgré que les colonnes soient liquides, sont elles aussi fixées régulièrement. Dans la phase H , cette simplification est valable dans la mesure où le quasi-ordre positionnel s'établit sur une échelle suffisamment grande (comme l'observation le montre). Le modèle ne

considère alors que les degrés de liberté orientationnels. Il décrit idéalement un *état plastique* et est suffisant si l'ordre positionnel s'établit avant l'ordre orientationnel. Suivant ce modèle, un désordre orientationnel complet pourrait représenter un simulacre de phase D_{hd} , qui possède en fait à la fois un désordre positionnel et orientationnel. Alternativement, on peut considérer le modèle "plastique" (où les seules variables sont les orientations) comme un modèle effectif obtenu après intégration de tous les autres degrés de liberté (dont les positions et les inclinaisons). De ce point de vue, la simplification vient de ce qu'on néglige la dépendance en température des paramètres effectifs du modèle.

Quand deux molécules de HHTT sont relativement éloignées, elles sont liées par une interaction de Van der Waals. Dans la phase D_{hd} , c'est notamment le cas pour deux molécules appartenant à des colonnes différentes et pour deux molécules dans une même colonne. Mais si elles sont suffisamment proches les unes des autres, elles interagissent par empêchement stérique. Dans la phase H , la distance intra-colonne est $d_{\parallel} = 3,6\text{\AA}$, comparable à la distance obtenue à la suite de calculs conformationnels [13].

Rappelons que les molécules ne sont pas exactement discoïdes : elles possèdent un caractère chiral associé à l'arrangement alterné des chaînes aliphatiques. En principe, on devrait aussi considérer la forme et la flexibilité des chaînes aliphatiques, qui varient en fonction de la température. Il semble que ces degrés de liberté conformationnels soient responsables de la transition $D_{hd} \leftrightarrow H$. Nous modéliserons le caractère octopolaire des molécules par l'intermédiaire de paramètres de couplage qui, en principe, pourraient être variés avec la température pour simuler le raidissement des chaînes.

2.2 Interactions intra-colonnes

On sait qu'à l'état fondamental, deux molécules de HHTT de même chiralité empilées minimisent leur énergie de conformation en décalant leurs orientations d'un angle α . Ce comportement est très bien représenté par un modèle chiral (voir par exemple [21,22]), dans lequel la forme de l'interaction est

$$-J \cos 3(\theta_{k+1} - \theta_k - \alpha), \quad (2.1)$$

où α est l'angle naturel de torsion de la colonne. Le facteur 3 vient de la symétrie D_3 des molécules. Pour modéliser l'origine de l'hélicité dans la colonne et pour s'affranchir du choix de la chiralité (le signe de α), on choisira plutôt un modèle au deuxième voisin [23,24] :

$$-J_1 \cos 3(\theta_{k+1} - \theta_k) - J_2 \cos 3(\theta_{k+2} - \theta_k). \quad (2.2)$$

Dans l'état fondamental, un calcul faisant appel à l'approximation de champ moyen [24] montre l'hélicité dans la colonne sera $\cos 3\alpha = -J_1/4J_2$. Il faut que $4|J_2| \geq |J_1|$, sans quoi l'hélicité intrinsèque des colonnes est nulle. Le rapport entre J_1 et J_2 détermine la valeur absolue de l'hélicité mais non son signe. Un modèle au deuxième voisin inclut donc automatiquement la possibilité que les colonnes n'aient pas toutes la même hélicité, ou même, à température finie, que l'hélicité change brusquement au sein d'une colonne (défaut).

Certains modèles [18,19] incorporent directement la chiralité des molécules ou des colonnes en utilisant une variable d'Ising en chaque site. Ici, la chiralité des molécules est incluse de façon indirecte, en prenant pour acquis qu'elle communique à la colonne le sens de son hélicité globale. Dans la mesure où l'hélicité garde le même signe pour toute une colonne, une hélicité positive signifie que toutes les molécules de la colonne ont une chiralité positive, et une hélicité négative, que les molécules ont une chiralité négative.

Ce modèle au deuxième voisin est utile parce qu'il ne présuppose pas de signe d'hélicité, mais on devra se souvenir que, s'il est un modèle effectif valable, il n'est pas réaliste du point de vue microscopique. Pour le composé HHTT, l'interaction au deuxième voisin est en fait très faible et la modulation dans les colonnes vient d'une interaction au premier voisin plutôt de la forme (2.1).

2.3 Interactions inter-colonnes

Dans l'approximation où chaque molécule est décrite entièrement par son orientation, on peut écrire sa densité de masse comme un développement

multipolaire [17,25]. La symétrie D_3 de la molécule fait que le premier moment non nul est le moment octopolaire, qui peut être représenté par Q_{klm} , un tenseur de rang 3 ($k, l, m = x, y$) [25,18]. En construisant des interactions bilinéaires en Q et invariantes par rapport aux rotations du réseau hexagonal, on obtient uniquement des termes de la forme $\cos 3(\theta - \theta')$ ou $\cos 3(\theta + \theta')$ [18,17]. L'interaction s'écrit finalement sous la forme

$$-J \cos 3(\theta_{\mu ij} - \theta_{\mu' i' j'}) - G \cos 3(\theta_{\mu ij} + \theta_{\mu' i' j'}). \quad (2.3)$$

Le premier terme a la forme standard d'une interaction dipolaire et est invariant par rapport à des rotations continues, alors que le deuxième terme est particulier au caractère octopolaire des molécules et n'est invariant que par rapport aux rotations discrètes du réseau.

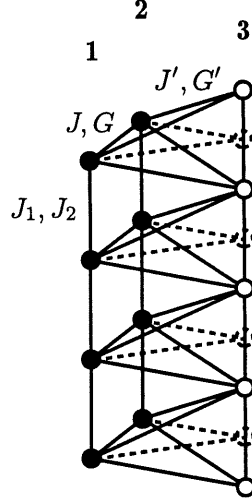


Figure 4: Schéma tridimensionnel des couplages pour trois colonnes. Les lignes pointillées représentent les liaisons et les sites fictifs pour des colonnes non déplacées.

Pour extraire la symétrie triangulaire du problème, on remplacera les angles réels $\theta_{\mu m}$ par des variables angulaires $\phi_{\mu m} = 3\theta_{\mu m}$. On peut écrire l'hamiltonien complet du système comme suit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{mn} [J_{\mu m, \nu n} \cos(\phi_{\mu m} - \phi_{\nu n}) + G_{\mu m, \nu n} \cos(\phi_{\mu m} + \phi_{\nu n})]. \quad (2.4)$$

Les interactions intra-colonnes sont contenues dans $J_{\mu m, \nu n}$. Chaque site est couplé à ses premiers et seconds voisins de colonne par des énergies J_1 et J_2 (voir (2.2)). Les couplages inter-colonnes sont contenus dans $J_{\mu m, \nu n}$ et $G_{\mu m, \nu n}$. Chaque site $\mu = 1$ est couplé avec une interaction de la forme (2.3) aux trois sites $\mu = 2$ voisins et à six sites $\mu = 3$: trois décalés de $d_{\parallel}/2$ vers le haut et trois décalés vers le bas (voir Figures 3 et 4). Notons toutefois que les constantes de couplage inter-colonnes n'ont pas toutes la même valeur : J et G si les molécules sont dans un même plan (liaisons 1-2), et J' et G' si les colonnes sont décalées de $d_{\parallel}/2$ (liaisons 1-3 et 2-3) (voir Figure 4).

Cela dit, on supposera dans la suite du travail que $J' = J$ et $G' = G$. Cette restriction est physiquement acceptable [18], mais elle nous prive de certaines propriétés fines du modèle. Nous poserons également $J_1 = 1$. Comme $J_1 > 0$, cela revient à normaliser toutes les autres constantes de couplage (de même que la température) par rapport à J_1 .

Utilisant la notation

$$c_{\mu m} = \cos(\phi_{\mu m}) \quad \text{et} \quad s_{\mu m} = \sin(\phi_{\mu m}), \quad (2.5)$$

on peut réécrire l'hamiltonien (2.4) ainsi :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{mn} [J_{\mu m, \nu n}^c c_{\mu m} c_{\nu n} + J_{\mu m, \nu n}^s s_{\mu m} s_{\nu n}], \quad (2.6)$$

où $J_{\mu m, \nu n}^c = J_{\mu m, \nu n} + G_{\mu m, \nu n}$ et $J_{\mu m, \nu n}^s = J_{\mu m, \nu n} - G_{\mu m, \nu n}$. On remarque que la transformation $G \leftrightarrow -G$ intervertit le rôle des variables c et s et est équivalente à une rotation $\phi_{\mu m} \leftrightarrow \phi_{\mu m} + \frac{\pi}{2}$ des molécules.

CHAPITRE III

CALCULS EN CHAMP MOYEN

Dans ce Chapitre, nous étudions les propriétés du modèle (2.6) (notamment ses propriétés thermiques) à l'aide d'une approximation du champ moyen. Une analyse de la divergence de la susceptibilité nous permet d'obtenir la température critique de la transition de la phase complètement désordonnée à une phase ordonnée ainsi que, dans une certaine mesure, la nature de cette phase ordonnée. Nous complétons les calculs en champ moyen en construisant une théorie de Landau, pour laquelle sont définis des paramètres d'ordre appropriés notamment à la description des phases du HHTT.

3.1 Approximation du champ moyen

Nous allons illustrer les bases de l'approximation du champ moyen en l'appliquant au modèle d'Heisenberg. Bien que le modèle qui nous intéresse n'implique pas des spins d'Heisenberg, mais des pseudo-spins à deux composantes, l'analogie formelle permet de lui appliquer la même méthode.

Pour le modèle d'Heisenberg en champ nul, deux spins \mathbf{S}_i et \mathbf{S}_j interagissent par une intégrale d'échange J_{ij} . Pour N spins, l'hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3.1)$$

avec $J_{ij} = J_{ji}$ et $J_{ii} = 0$. En toute généralité, cet hamiltonien s'avère très difficile à étudier. L'approximation du *champ moyen* consiste à traiter les interactions en chaque site i dans leur forme exacte pour un ensemble restreint $V(i)$ de n sites voisins ($j \in V(i)$) et à traiter les interactions avec tous les autres sites ($j \notin V(i)$) comme si ces derniers possédaient une valeur moyenne $\langle \mathbf{S} \rangle$.

$$\mathcal{H}_{CM} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in V(i)} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_{i=1}^N \sum_{j \notin V(i)} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \notin V(i)} J_{ij} \langle \mathbf{S} \rangle^2. \quad (3.2)$$

Si $V(i) = \{i\}$, l'approximation est dite du *champ moléculaire* :

$$\mathcal{H}_{CM} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \langle \mathbf{S} \rangle^2. \quad (3.3)$$

Chaque spin peut être décomposé en une partie moyenne et une partie fluctuante : $\mathbf{S}_i = \langle \mathbf{S} \rangle + \tilde{\mathbf{S}}_i$. L'approche du champ moyen revient donc à ne considérer pour chaque site que les fluctuations en quelques sites voisins et à les négliger pour les autres sites.

Près d'une transition de deuxième ordre, les corrélations deviennent très importantes et les n sites pour lesquels on considère les fluctuations ne suffisent pas à représenter les corrélations réelles entre les fluctuations. En effet, dès que la longueur de corrélation ξ est supérieure à la longueur ℓ_n de l'amas des n sites, la taille finie de l'amas traité de manière exacte se fait sentir. Cela est d'autant plus vrai dans le cas de l'approximation du champ moléculaire, où ℓ_1 est de l'ordre de la distance inter-moléculaire.

Remplacer \mathbf{S}_i par $\langle \mathbf{S} \rangle$ permet de décrire les phases paramagnétique ($\langle \mathbf{S} \rangle = 0$) et ferromagnétique ($\langle \mathbf{S} \rangle \neq 0$). Par contre, cette approximation n'est pas appropriée pour étudier des phases modulées. Il faut plutôt écrire chaque spin comme une fluctuation autour d'une valeur moyenne modulée dans l'espace :

$$\mathbf{S}_i = \langle \mathbf{S}_i \rangle + \tilde{\mathbf{S}}_i, \quad (3.4)$$

avec, par exemple,

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \langle \mathbf{S} \rangle \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (3.5)$$

Une phase modulée serait alors caractérisée par $\langle \mathbf{S} \rangle \neq 0$ et $\mathbf{q} \neq 0$.

Les dernières sommations des équations (3.2) et (3.3) sont des termes constants essentiels pour calculer les fonctions thermodynamiques à l'équilibre. Toutefois, elles sont sans effet quand on étudie la *réponse* du système à un léger écart de l'équilibre. Pour cette raison, nous n'en tiendrons pas compte par la suite.

3.2 Hamiltonien du champ moyen

Pour employer une notation plus systématique, on peut réécrire l'hamiltonien (2.6) sous la forme

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{mn} J_{im,jn} S_{im} S_{jn}, \quad (3.6)$$

où $S_{im} = c_{im}$ pour $i = 1, 2, 3$ et $S_{im} = s_{i-3,m}$ pour $i = 4, 5, 6$ (les trois premières variables sont les composantes cosinus des trois colonnes et les trois variables suivantes, les composantes sinus). Dans l'approximation du champ moyen, on a l'hamiltonien

$$H_{CM} = - \sum_i \sum_m h_{im} S_{im}, \quad (3.7)$$

et le champ moyen est

$$h_{im} = \sum_j \sum_n J_{im,jn} \langle S_{jn} \rangle. \quad (3.8)$$

En représentation de Fourier,

$$h_i(\mathbf{q}) = \sum_j J_{ij}(\mathbf{q}) \langle S_j(\mathbf{q}) \rangle, \quad (3.9)$$

avec

$$\langle S_j(\mathbf{q}) \rangle = (1/N) \sum_n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jn}} \langle S_{jn} \rangle. \quad (3.10)$$

$J_{ij}(\mathbf{q})$ est une matrice 6×6 diagonale par blocs de 3×3 . En notation matricielle, on peut l'écrire en fonction des couplages J^c et J^s de l'équation (2.6) :

$$J(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} J^c(\mathbf{q}) & 0 \\ 0 & J^s(\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Dans cette représentation à trois colonnes, les composantes planaires du vecteur \mathbf{q} sont nulles. Ceci provient de la symétrie particulière des couplages [26], mais tous les calculs de ce chapitre aussi réalisés avec un vecteur \mathbf{q} quelconque montrent effectivement que $\mathbf{q}_\perp = 0$. La modulation dans le plan sera créée par les différences entre les paramètres d'ordre de chacune des colonnes. On remplacera donc simplement \mathbf{q} par q , sa composante selon z . On suppose

que la distance entre les molécules d'une même colonne est $d_{\parallel} = 1$. Les matrices J^c et J^s s'écrivent

$$J^{c,s}(q) = \begin{pmatrix} J_{\parallel}(q) & J_{12}^{c,s} & J_{31}^{c,s}(q) \\ J_{12}^{c,s} & J_{\parallel}(q) & J_{23}^{c,s}(q) \\ J_{31}^{c,s}(q) & J_{23}^{c,s}(q) & J_{\parallel}(q) \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

avec $J_{\parallel}(q) = \cos q + J_2 \cos 2q$, $J_{12}^c = \frac{3}{2}(J + G)$, $J_{23}^c(q) = J_{31}^c(q) = 3(J + G) \cos \frac{1}{2}q$, $J_{12}^s = \frac{3}{2}(J - G)$ et $J_{23}^s(q) = J_{31}^s(q) = 3(J - G) \cos \frac{1}{2}q$. En comparant avec la Figure 4, on comprend notamment que $J_{\parallel}(q)$ représente les couplages intra-colonnes et que le déplacement des colonnes 3 augmente le nombre de coordination (6 au lieu de 3) et ajoute un facteur $\cos \frac{1}{2}q$.

3.3 Analyse de la divergence de la susceptibilité

Les transitions de phase désordre-ordre du deuxième ordre sont associées à la divergence de la susceptibilité "paramagnétique" χ définie comme la réponse linéaire à un champ extérieur infinitésimal H^{ext} :

$$\langle S_i(q) \rangle = \sum_j \chi_{ij}(q) H_j^{\text{ext}}(q). \quad (3.13)$$

Ce champ extérieur, ajouté au champ moyen (3.9), forme un champ effectif

$$H_i^{\text{eff}} = h_i + H_i^{\text{ext}}, \quad (3.14)$$

conjugué à la susceptibilité à un site $\chi_0 = 1/2T$ (T est une température normalisée par la constante de Boltzmann) :

$$\langle S_i(q) \rangle = \chi_0 H_i^{\text{eff}}(q). \quad (3.15)$$

Les équations (3.13) et (3.15) fournissent une relation entre χ et χ_0 , une généralisation matricielle de la relation standard issue d'une approximation du champ moléculaire :

$$\chi(q) = \chi_0 [\mathbb{I} - \chi_0 J(q)]^{-1}. \quad (3.16)$$

On trouve χ en inversant la matrice 6×6 entre les crochets. Cependant, on doit étudier ses divergences dans la représentation où elle est diagonale, qui

est aussi celle dans laquelle $J(q)$ est diagonale. En diminuant la température, la première transition de deuxième ordre se produit pour un q_c maximisant une des six valeurs propres de $J(q)$. Le vecteur propre correspondant identifie la configuration impliquée dans la transition. La valeur propre elle même est associée à deux fois la température critique.

$J(q)$ est diagonal par blocs, et l'équation caractéristique se réduit à deux équations cubiques $\det(J^c(q) - j^c \mathbb{I}) = 0$ et $\det(J^s(q) - j^s \mathbb{I}) = 0$. Les valeurs propres sont

$$j_1^{c,s}(q) = J_{\parallel}(q) - J_{12}^{c,s}, \quad (3.17)$$

$$j_2^{c,s}(q) = J_{\parallel}(q) + \frac{1}{2} \left[J_{12}^{c,s} - \sqrt{J_{12}^{c,s2} + 8J_{23}^{c,s}(q)^2} \right], \quad (3.18)$$

et

$$j_3^{c,s}(q) = J_{\parallel}(q) + \frac{1}{2} \left[J_{12}^{c,s} + \sqrt{J_{12}^{c,s2} + 8J_{23}^{c,s}(q)^2} \right]. \quad (3.19)$$

Les vecteurs propres sont (à une constante de normalisation près)

$$v_1^{c,s}(q) = (1, -1, 0), \quad (3.20)$$

$$v_2^{c,s}(q) = (j_2^{c,s} - J_{\parallel}(q), j_2^{c,s} - J_{\parallel}(q), 2J_{23}^{c,s}(q)) \quad (3.21)$$

et

$$v_3^{c,s}(q) = (j_3^{c,s} - J_{\parallel}(q), j_3^{c,s} - J_{\parallel}(q), 2J_{23}^{c,s}(q)). \quad (3.22)$$

Pour chaque ensemble de paramètres (J, G, J_2) , on trouve numériquement laquelle des six valeurs propres est maximale et pour quel q_c . Les deux seules valeurs propres à être maximales sont j_3^c et j_3^s . La température critique correspond au maximum des deux températures suivantes :

$$\begin{aligned} T_c^{c,s} &= \max(\frac{1}{2}j_3^{c,s}) \\ &= \frac{1}{2}(\cos q_c + J_2 \cos 2q_c) + \frac{3}{8}(J \pm G) + \frac{3}{8}|J \pm G| \sqrt{1 + 32 \cos^2 \frac{1}{2}q_c}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Si $T_c^c > T_c^s$ (resp. $T_c^c < T_c^s$), les composantes cosinus (resp. sinus) effectuent seules la première transition vers l'ordre. La frontière entre les deux régimes est définie par $T_c^c = T_c^s$. Parce que les vecteurs propres v_3^c et v_3^s sont de la forme (a, a, b) , on peut conclure que, à la transition désordre-ordre, les colonnes 1 et 2 jouent des rôles similaires, alors que la colonne 3 a un comportement distinct.

Dans le plan J - G , et pour une valeur particulière de J_2 , on identifie quatre régions, correspondant grossièrement aux quatre quadrants (voir Figure 5), pour l'apparition d'un ordre des composantes à T_c . La ligne $G = 0$, où les composantes cosinus et sinus sont équivalentes, est une séparation évidente entre un ordonnement des cosinus et des sinus. La courbe

$$|G| = -g(J, J_2)J, \quad (3.24)$$

sur laquelle $T_c^c = T_c^s$, est issue d'un mécanisme de basculement de spin ("spin-flop"). Pour que les colonnes possèdent une hélicité intrinsèque, il faut que $|J_2| > \frac{1}{4}$, c'est-à-dire, puisque J_2 est négatif, que $J_2 < -\frac{1}{4}$. Pour $|J|$ et $|G|$ suffisamment grands par rapport aux couplages intra-colonne, on trouve que $q_c = 0$, c'est-à-dire que les colonnes intrinsèquement hélicoïdales sont "déroulées" par les couplages dans le plan. Pour $q_c = 0$, la condition $T_c^c = T_c^s$ fournit une relation entre les couplages J et G :

$$(J + G) + |J + G|\sqrt{33} = (J - G) + |J - G|\sqrt{33}, \quad (3.25)$$

et les solutions sont $G = 0$ et $|G| = -\sqrt{33}J$, donc $g = \sqrt{33} \approx 5.74$, une valeur indépendante de J et J_2 . Si $q_c = 0$, les colonnes se comportent collectivement comme un seul spin qui bascule sous l'effet de G , assimilable à un champ d'anisotropie. Pour de plus petites valeurs de $|J|$ et $|G|$, $q_c \neq 0$ et g diminue (voir Figure 6), mais le mécanisme reste le même. C'est ce qu'on observe à la Figure 5 : pour des valeurs suffisamment négatives de J , les frontières de phase correspondent aux droites de pentes $\pm\sqrt{33}$.

Dans les régions "cosinus", la modulation à la transition est une fonction $q_c = q_c(J + G, J_2)$, puisque $J + G$ est la seule combinaison de J et G apparaissant dans j_3^c . Dans les régions "sinus", on a $q_c = q_c(J - G, J_2)$ pour la même raison (voir Figure 7). Pour $J_2 > -\frac{1}{4}$, $q_c(J \pm G, J_2) = 0$ pour tout J et G , c'est-à-dire que de l'ordre "ferromagnétique" s'installe dans les colonnes [23,24]. Pour $J_2 < -\frac{1}{4}$, il existe une région du plan J - G où $q_c \neq 0$ mais pour des valeurs trop grandes de $|J|$ et $|G|$, les colonnes se "déroulent", $|J_2|$ n'étant pas suffisamment grand par rapport aux couplages inter-colonnes pour induire une modulation dans les colonnes.

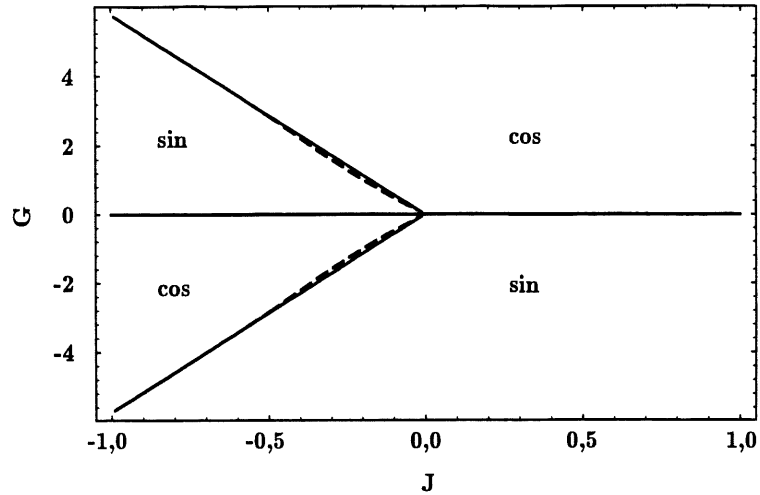


Figure 5: Diagramme de phases à température critique d'après l'étude de la divergence de la susceptibilité. Les traits pleins forment le diagramme pour $J_2 > -\frac{1}{4}$. Les droites obliques ont une pente $g = \sqrt{33}$. On présente en traits pointillés le diagramme pour $J_2 = -1$, qui dévie légèrement du cas $J_2 > -\frac{1}{4}$.

La Figure 8 montre la surface $T_c(J, G)$ pour $J_2 = -1$. La forme de cette surface ne change pas de façon appréciable pour J_2 moins négatif.

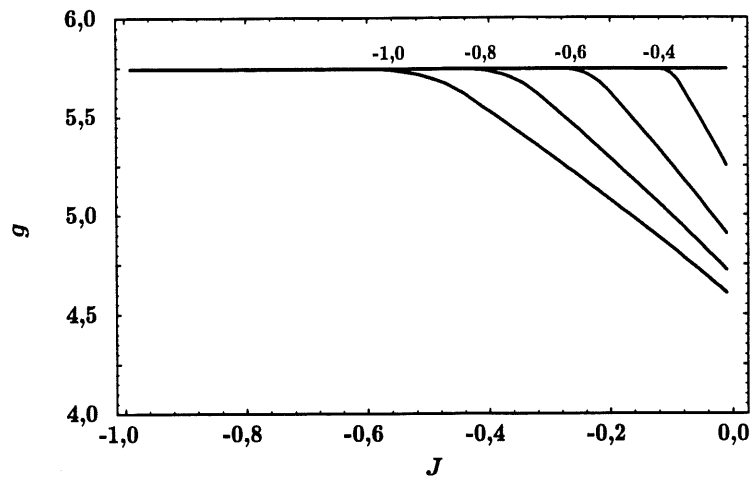


Figure 6: Graphiques de $g = g(J)$ pour plusieurs valeurs de J_2 . On indique la valeur de J_2 au-dessus de l'endroit où la courbe sature à la valeur $g = \sqrt{33}$. Pour $J_2 > -\frac{1}{4}$, $g = \sqrt{33}$ pour toute valeur de J .

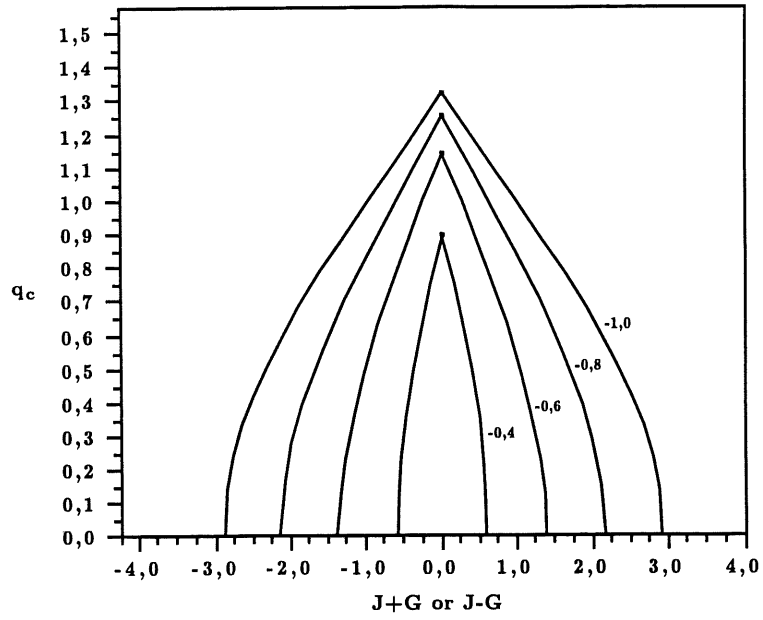


Figure 7: Profil du vecteur d'onde critique q_c en fonction de $J + G$ ou de $J - G$, selon que la composante cosinus ou sinus s'ordonne en premier, pour plusieurs valeurs de J_2 .

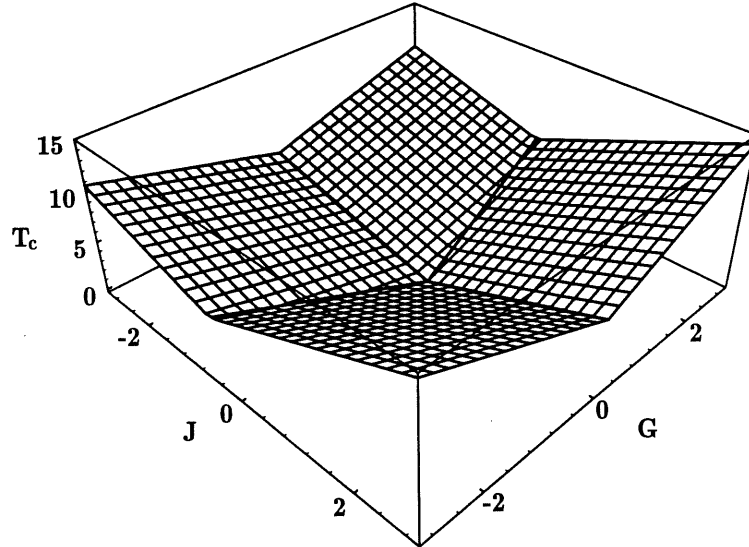


Figure 8: Température critique en fonction de J et G pour $J_2 = -1$. Les traits gras délimitent les phases telles qu'illustrées à la Figure 5.

3.4 Minimisation de la fonctionnelle d'énergie libre

L'analyse de la divergence de la susceptibilité ne nous a fourni des informations que sur les transitions du deuxième ordre depuis la phase désordonnée à haute température. Pour étudier également les transitions du premier ordre, mais aussi pour préciser la nature de l'ordre qui s'établit et pour explorer la région en température autour de la transition ordre-désordre, on construira une théorie de Landau à partir du modèle microscopique (voir [27], par exemple). La théorie de Landau permet l'étude des transitions du premier ordre dans la mesure où l'énergie libre est développée à un ordre suffisamment élevé. Nous suivrons d'assez près la méthode proposée par Bak et von Boehm [28].

3.4.1 Développement de la fonctionnelle d'énergie libre

Ajoutons au champ moyen défini en (3.8) un champ extérieur H_i^{ext} (i va de 1 à 6). La somme est un champ effectif semblable à celui défini en (3.14) :

$$H_i^{\text{eff}} = h_i + H_i^{\text{ext}}. \quad (3.26)$$

En moyenne, chaque molécule s'oriente selon le champ effectif en son site. Le module de la valeur moyenne de $\mathbf{S}_{\mu m} \equiv (c_{\mu m}, s_{\mu m})$ s'écrit :

$$|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| = \frac{I_1(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|)}{I_0(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|)} \equiv f(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|), \quad (3.27)$$

où I_1 et I_0 sont les fonctions de Bessel modifiées (voir le calcul en Annexe). La fonction f tend vers 1 quand son argument tend vers l'infini, ce qui traduit bien le fait que les spins sont normalisés : à température nulle, il n'y a plus de fluctuations et on a $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| = |\mathbf{S}_{\mu m}| = 1$. Pour chaque composante, on a

$$\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle = \frac{\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}}{|\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|} f(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|). \quad (3.28)$$

Ces deux dernières équations permettent d'obtenir une relation inverse pour le champ effectif :

$$\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}} = \frac{1}{\beta} \frac{\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle}{|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle|} f^{-1}(|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle|). \quad (3.29)$$

On peut obtenir la fonctionnelle d'énergie libre F en faisant appel à la relation

$$\left. \frac{\delta F}{\delta \langle S_{im} \rangle} \right|_T = H_{im}^{\text{ext}} = H_{im}^{\text{eff}} - h_{im} \quad (3.30)$$

ou, en représentation de Fourier,

$$\left. \frac{\delta F}{\delta \langle S_i(\mathbf{q}) \rangle} \right|_T = H_i^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = H_i^{\text{eff}}(\mathbf{q}) - h_i(\mathbf{q}). \quad (3.31)$$

On trouve F en intégrant sur les $6N$ degrés de liberté (Rappelons que N représente le nombre de cellules du super-réseau et que chaque cellule contient trois molécules.). On divisera F en deux parties F_T et F_J telles que

$$\frac{\delta F_T}{\delta \langle S_{im} \rangle} = H_{im}^{\text{eff}} \quad \text{et} \quad \frac{\delta F_J}{\delta \langle S_i(\mathbf{q}) \rangle} = -h_i(\mathbf{q}), \quad (3.32)$$

ce qui nous permettra d'utiliser les représentations de H_i^{eff} et h_i les plus commodes (espace réel pour H_i^{eff} et espace réciproque pour h_i). Pour x petit, la fonction réciproque $f^{-1}(x)$ se développe comme

$$f^{-1}(x) = 2x + x^3 + \frac{5}{6}x^5 + O(x^7). \quad (3.33)$$

À l'ordre 4, le terme F_T s'écrit

$$F_T = T \sum_{\mu} \sum_m (|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle|^4). \quad (3.34)$$

On choisit $1/\beta = T$, c'est-à-dire qu'on fixe l'échelle de température par rapport à la constante de Boltzmann. Ce développement limité est proche (moins de 1% d'écart) de la valeur exacte jusqu'à $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| \approx 0,5$ (voir Figure 9). Ainsi, pour $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| < 0,5$, le relâchement de la contrainte $|\mathbf{S}_{\mu m}| = 1$ issu du développement limité du terme F_T aura moins de répercussions physiques. Plus exactement, lorsque $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| < 0,5$, nous sommes assurés que, malgré le relâchement de la contrainte, un nombre négligeable de spins fictifs de module supérieur à 1 contribue à la valeur moyenne. Par contre, la contribution des spins fictifs de module inférieur à 1 est non négligeable. Notons qu'un développement à l'ordre 6 est valable (selon le même critère) jusqu'à $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| \approx 0,65$.

Il existe une méthode hybride permettant de traiter exactement la contrainte $|\mathbf{S}_{\mu m}| = 1$ [29,30]. Il s'agit de considérer le champ agissant sur un site

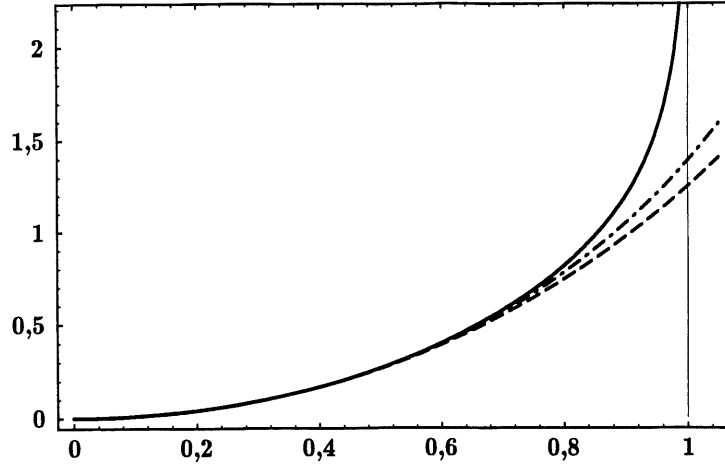


Figure 9: Intégrale de l'inverse de la fonction $f(x) = I_1(x)/I_0(x)$ (en trait plein) et ses développements au quatrième ordre (en trait pointillé) et au sixième ordre (en trait pointillé alterné).

i non pas comme un champ effectif fonction des valeurs moyennes des voisins de i , mais comme un champ instantané associé à une configuration réelle des voisins. Pour une variable locale arbitrairement complexe u_i (i est un indice de site), la valeur moyenne s'écrit

$$\langle u_i \rangle = \int du_i \frac{u_i}{Z_i(\{u_j\})} e^{V_i(u_i, \{u_j\}) + X_i(u_i)}, \quad (3.35)$$

avec

$$Z_i(\{u_j\}) = \int du_i e^{V_i(u_i, \{u_j\}) + X_i(u_i)} \quad (3.36)$$

et

$$V_i(u_i, \{u_j\}) = \sum_{j \in V(i)} V_{ij}(u_i, u_j). \quad (3.37)$$

$V(i)$ représente l'ensemble des sites voisins du site i , $\{u_j\}$ représente l'ensemble des degrés de liberté couplés à u_i par l'interaction $V_{ij}(u_i, u_j)$ et $X_i(u_i)$ est un champ local. L'approximation de champ moyen standard consiste à remplacer tous les u_i dans le côté droit de l'équation par $\langle u_i \rangle$, ce qui fournit un système d'équations auto-cohérentes pour les valeurs moyennes. Ce calcul ignore le fait que *chacune* des variables u doit respecter une contrainte. Pour s'assurer que les u sont normalisés (ou qu'ils respectent toute autre contrainte), on exprime

$\langle u_i \rangle$ à partir d'une moyenne pondérée par un poids $p_j(u_j)$ sur toutes les configurations des voisins :

$$\langle u_i \rangle = \int du_i \prod_j \left[\int du_j p_j(u_j) \right] \frac{u_i}{Z_i(\{u_j\})} e^{V_i(u_i, \{u_j\}) + X_i(u_i)}. \quad (3.38)$$

Sachant que $\langle u_i \rangle = \int du_i p_i(u_i) u_i$, on obtient un système d'équations auto-cohérentes pour la fonction p :

$$p_i(u_i) = \prod_j \left[\int du_j p_j(u_j) \right] \frac{1}{Z_i(\{u_j\})} e^{V_i(u_i, \{u_j\}) + X_i(u_i)}. \quad (3.39)$$

On peut résoudre ce système numériquement, par méthode Monte-Carlo. Cette approche est particulièrement utile pour étudier des systèmes fortement frustrés. La nature des degrés de liberté en chaque site aura une influence notable sur les effets réels d'une frustration d'origine géométrique. Ainsi, des variables Ising sur un réseau triangulaire accentueront beaucoup plus la frustration géométrique que des variables XY ou Heisenberg. Notre système est formé de variables XY et peut relâcher une partie de la frustration triangulaire en choisissant les phases relatives des colonnes, de sorte que nous présumons que cette méthode n'apporterait aucun résultat qualitativement nouveau par rapport au calcul conventionnel.

Dans l'espace réciproque, en retournant à la notation en variables c et s :

$$\begin{aligned} F_T = T \sum_{\mu} \left\{ \sum_{q_1} \left[c_{\mu}(q_1) c_{\mu}(-q_1) + s_{\mu}(q_1) s_{\mu}(-q_1) \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{4} \sum_{q_1 q_2 q_3} \left[c_{\mu}(q_1) c_{\mu}(q_2) c_{\mu}(q_3) c_{\mu}(-q_1 - q_2 - q_3) \right. \right. \\ \left. \left. + 2 c_{\mu}(q_1) c_{\mu}(q_2) s_{\mu}(q_3) s_{\mu}(-q_1 - q_2 - q_3) \right. \right. \\ \left. \left. + s_{\mu}(q_1) s_{\mu}(q_2) s_{\mu}(q_3) s_{\mu}(-q_1 - q_2 - q_3) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.40)$$

et

$$F_J = - \sum_{\mu\nu} \sum_{q_1} \left[J_{\mu\nu}^c(q_1) c_{\mu}(q_1) c_{\nu}(-q_1) + J_{\mu\nu}^s(q_1) s_{\mu}(q_1) s_{\nu}(-q_1) \right] \quad (3.41)$$

où $c_{\mu}(\tilde{q})$ et $s_{\mu}(\tilde{q})$ sont les transformées de Fourier des valeurs moyennes $\langle c_{\mu m} \rangle$ et $\langle s_{\mu m} \rangle$. Telle quelle, cette dernière écriture de F représente la fonctionnelle

d'énergie libre par groupe de trois colonnes; les variables q sont les composantes des \mathbf{q} parallèles aux colonnes. Les sommations sur q ont été tronquées de tous les termes umklapp. Cette simplification fait disparaître l'effet de la périodicité du réseau. Les termes umklapp ont pour effet d'ancrer les états de modulation commensurable. En les ignorant, on traite les phases commensurables et incommensurables de manière identique. On s'attend cependant à observer pour q un profil semblable avec ou sans ancrage : on aura une variation continue au lieu d'un escalier du diable (voir [28], par exemple). Négliger les termes umklapp devrait aussi atténuer le caractère simpliste de l'hypothèse selon laquelle les molécules sont réparties régulièrement le long des colonnes.

3.4.2 Paramètres d'ordre

Nous supposons maintenant que, près de la transition, $c_\mu(\tilde{q}) = 0$ et $s_\mu(\tilde{q}) = 0$ ($\forall \mu$) sauf pour $\tilde{q} = \pm q$. Cette simplification revient à s'intéresser à la première harmonique à apparaître dans les phases modulées. Elle est valide à la transition, mais il n'est pas exclu à priori que des harmoniques secondaires puissent se développer à des températures plus basses. $c_\mu(q)$ et $s_\mu(q)$ sont les composantes selon x et y de trois vecteurs de polarisation

$$\langle \mathbf{S}_\mu(q) \rangle = c_\mu(q) \hat{\mathbf{x}} + s_\mu(q) \hat{\mathbf{y}}. \quad (3.42)$$

Rappelons que $\langle \mathbf{S}_\mu \rangle$ n'est pas une polarisation réelle, puisque c_μ et s_μ sont le cosinus et le sinus d'un angle $\phi_\mu = 3\theta_\mu$. $c_\mu(q)$ et $s_\mu(q)$ sont des quantités complexes que l'on peut écrire

$$c_\mu = |c_\mu| e^{i\varphi_\mu^c} \quad \text{et} \quad s_\mu = |s_\mu| e^{i\varphi_\mu^s}. \quad (3.43)$$

Ce choix de variables permet une polarisation quelconque pour chacune des colonnes. En représentation "spatiale",

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_{\mu k} \rangle &= \frac{1}{2} [\mathbf{S}_\mu(q) e^{iqr_k} + \mathbf{S}_\mu^*(q) e^{-iqr_k}] \\ &= |c_\mu| \cos(qr_k + \varphi_\mu^c) \hat{\mathbf{x}} + |s_\mu| \cos(qr_k + \varphi_\mu^s) \hat{\mathbf{y}}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

avec $r_k = k + \frac{1}{2}\delta_{\mu 3}$.

Pour alléger la notation, nous remplacerons $|c_\mu|$ par c_μ et $|s_\mu|$ par s_μ (on sous-entendra qu'il s'agit des modules et non des valeurs complexes). La fonction à minimiser est alors $F_T + F_J$, avec

$$F_T = T \sum_{\mu} \left[2(c_\mu^2 + s_\mu^2) + \frac{1}{4} \left(6(c_\mu^4 + s_\mu^4) + 4[2 + \cos 2(\varphi_\mu^s - \varphi_\mu^c)] c_\mu^2 s_\mu^2 \right) \right], \quad (3.45)$$

et

$$\begin{aligned} F_J = & -J_{\parallel}(q) \sum_{\mu} (c_\mu^2 + s_\mu^2) \\ & - 2 \left[J_{12}^c c_1 c_2 \cos(\varphi_2^c - \varphi_1^c) + J_{12}^s s_1 s_2 \cos(\varphi_2^s - \varphi_1^s) \right. \\ & + J_{23}^c(q) c_2 c_3 \cos(\varphi_3^c - \varphi_2^c) + J_{23}^s(q) s_2 s_3 \cos(\varphi_3^s - \varphi_2^s) \\ & \left. + J_{31}^c(q) c_3 c_1 \cos(\varphi_1^c - \varphi_3^c) + J_{31}^s(q) s_3 s_1 \cos(\varphi_1^s - \varphi_3^s) \right], \end{aligned} \quad (3.46)$$

avec les couplages tels que définis précédemment. Cette fonction de 13 variables sera d'abord minimisée numériquement, et les résultats obtenus nous permettront de simplifier son expression. Rappelons que la permutation des indices $1 \leftrightarrow 2$ laisse F inchangé.

3.4.3 Configurations d'hélicité

Avant de présenter les résultats relatifs aux amplitudes des paramètres d'ordre c_μ et s_μ , nous discutons des relations entre leurs phases φ_μ^c et φ_μ^s . Ces phases ne possèdent une signification physique que lorsque leurs amplitudes correspondantes sont non-nulles. Toutefois, lorsque tel est le cas, on constate numériquement des relations simples entre elles qui permettent de simplifier considérablement l'écriture de la fonctionnelle d'énergie libre.

La symétrie de F par la transformation $G \leftrightarrow -G$ nous permet de ne considérer que le cas $G \geq 0$. Les résultats sont facilement transposables pour le cas $G < 0$: on intervertit les variables en sinus et en cosinus.

Pour $G = 0$, les composantes sinus et cosinus sont équivalentes et $s_\mu = c_\mu$. En minimisant F numériquement, à l'aide d'un algorithme de type "simplexe descendant" ("downhill simplex"), on obtient

$$\varphi_\mu^c - \varphi_\mu^s = \pm \frac{\pi}{2}, \quad (3.47)$$

de sorte que la modulation apparaissant dans les colonnes est polarisée circulairement. Le signe devant $\pi/2$, l'hélicité de la colonne, désigne le sens de rotation de la polarisation et peut être différent d'une valeur de μ à l'autre. Pour $\sigma_\mu = \pm$, on notera $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ la configuration des hélicités des trois sous-réseaux de colonnes. Toujours pour $G = 0$, la seule configuration d'hélicité permise est $(+++)$ (qu'on pourrait noter $(---)$ de manière équivalente), tel qu'observé dans [17]. Selon le signe de J , les phases relatives entre les mêmes composantes de colonnes différentes sont 0 ou $\pm\pi$. Pour $J > 0$, les colonnes adoptent un arrangement "ferromagnétique" :

$$\varphi_2^{c,s} - \varphi_1^{c,s} = 0, \quad \varphi_3^{c,s} - \varphi_2^{c,s} = 0, \quad \varphi_1^{c,s} - \varphi_3^{c,s} = 0, \quad (3.48)$$

c'est-à-dire $\varphi_1^{c,s} = \varphi_2^{c,s} = \varphi_3^{c,s}$, et pour $J < 0$, la géométrie triangulaire déformée impose une "antiphase" frustrée :

$$\varphi_2^{c,s} - \varphi_1^{c,s} = 0, \quad \varphi_3^{c,s} - \varphi_2^{c,s} = \pm\pi, \quad \varphi_1^{c,s} - \varphi_3^{c,s} = \pm\pi, \quad (3.49)$$

c'est-à-dire $\varphi_1^{c,s} = \varphi_2^{c,s} = \varphi_3^{c,s} \pm \pi$. La frustration ne se répartit pas également entre les trois colonnes. Plutôt que d'adopter un état dit "à 120°", le système satisfait en priorité les interactions "antiferromagnétiques" des colonnes 2-3 et 3-1, qui présentent un nombre de coordination plus élevé. La frustration est donc concentrée dans la liaison 1-2. Ce résultat contraste également avec des calculs précédents à $T = 0$ [20], où on supposait que les trois colonnes possédaient des valeurs moyennes modulées avec la même amplitude, et pour lesquels on avait $\varphi_2^{c,s} - \varphi_1^{c,s} \neq 0$. Cette différence de phase non-nulle vient de la contrainte sur l'amplitude de l'ordre des trois colonnes, contrainte que nous n'imposons pas dans ce travail. Nous reviendrons sur ce résultat plus loin dans le Chapitre.

Dans ce travail, nous supposons que $J' = J$ (et que $G' = G$), mais remarquons au passage que, pour des valeurs de $|J'|$ significativement plus petites que $|J|$ (plus petites de moitié), la frustration se répartirait autrement entre les colonnes.

Pour $G \neq 0$, l'invariance de rotation est brisée et on anticipe des phases polarisées non-circulairement. Numériquement, on trouve encore $\varphi_\mu^c - \varphi_\mu^s = \pm\frac{\pi}{2}$

et, si $J + G$ et $J - G$ sont de même signe (c'est-à-dire si $|J| \geq |G|$), une configuration $(+++)$ est stabilisée. Si $J + G$ et $J - G$ sont de signes opposés (c'est-à-dire si $|J| < |G|$), on a une configuration $(++-)$ [17] (voir Figure 10). Les phases relatives des composantes sont associées au signe de $J + G$ pour les cosinus et de $J - G$ pour les sinus. Pour $J + G > 0$,

$$\varphi_2^c - \varphi_1^c = 0, \quad \varphi_3^c - \varphi_2^c = 0, \quad \varphi_1^c - \varphi_3^c = 0, \quad (3.50)$$

et pour $J + G < 0$,

$$\varphi_2^c - \varphi_1^c = 0, \quad \varphi_3^c - \varphi_2^c = \pm\pi, \quad \varphi_1^c - \varphi_3^c = \pm\pi. \quad (3.51)$$

Pour $J - G > 0$,

$$\varphi_2^s - \varphi_1^s = 0, \quad \varphi_3^s - \varphi_2^s = 0, \quad \varphi_1^s - \varphi_3^s = 0, \quad (3.52)$$

et pour $J - G < 0$,

$$\varphi_2^s - \varphi_1^s = 0, \quad \varphi_3^s - \varphi_2^s = \pm\pi, \quad \varphi_1^s - \varphi_3^s = \pm\pi. \quad (3.53)$$

Ces conditions séparent le plan J - G en quatre quadrants (voir Figure 10). Elles possèdent un caractère athermique qui vient du fait que, comme $\cos \frac{1}{2}q$ est toujours positif, il ne se présente aucune dépendance en c_μ , s_μ ou q (les paramètres d'ordre intervenant dans le terme d'entropie). On ne sera pas surpris d'obtenir les mêmes configurations d'hélicité à température nulle pour des modèles semblables [18,20].

De ces résultats partiels, on peut réécrire F sous la forme

$$F_T = 2T \left[2c_1^2 + c_3^2 + 2s_1^2 + s_3^2 + \frac{1}{4} \left(3(2c_1^4 + c_3^4 + 2s_1^4 + s_3^4) + 2(2c_1^2 s_1^2 + c_3^2 s_3^2) \right) \right] \quad (3.54)$$

et

$$F_J = -(\cos q + J_2 \cos 2q)(2c_1^2 + c_3^2 + 2s_1^2 + s_3^2) - 3(J + G)c_1^2 - 12|J + G|(\cos \frac{1}{2}q)c_1 c_3 - 3(J - G)s_1^2 - 12|J - G|(\cos \frac{1}{2}q)s_1 s_3. \quad (3.55)$$

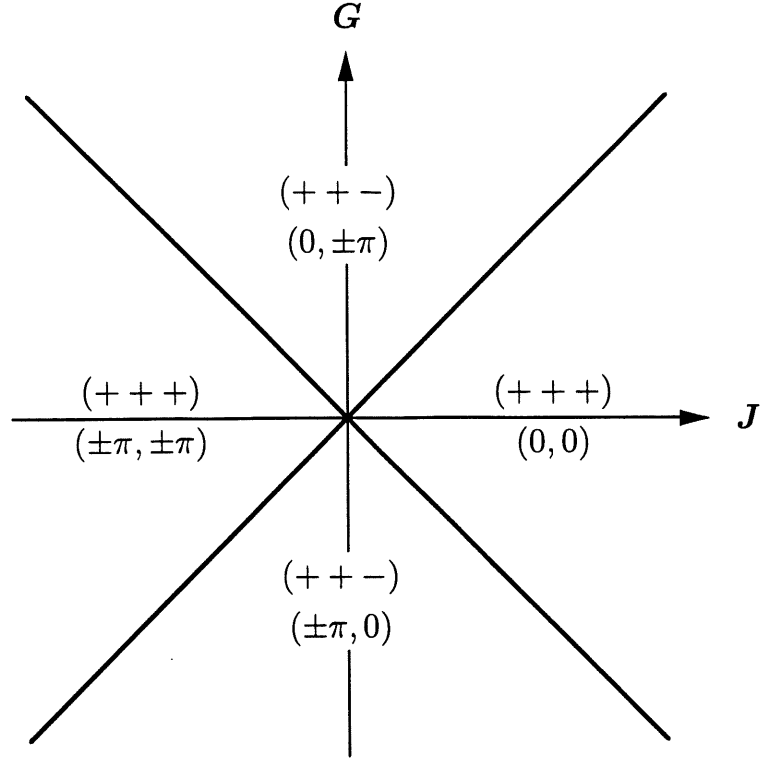


Figure 10: Configurations d'hélicité et différences des phases dans le plan J - G . $(0, \cdot)$ correspond à (3.50), $(\pm\pi, \cdot)$ à (3.51), $(\cdot, 0)$ à (3.52) et $(\cdot, \pm\pi)$ à (3.53).

Les valeurs absolues des couplages contiennent le choix d'hélicité fait pour minimiser l'énergie libre. Les signes positifs des coefficients de $c_1^2 s_1^2$ et $c_3^2 s_3^2$ favorisent une compétition entre les variables c et s (voir [33] au sujet des paramètres d'ordre couplés).

3.4.4 Diagrammes à température critique

Étant donné que le développement limité de F_T est valable pour des paramètres d'ordre petits, on s'intéresse dans un premier temps aux régions proches de la "première" transition désordre-ordre, c'est-à-dire à la température la plus haute possible pour laquelle au moins un des paramètres d'ordre est non-nul. C'est ce que nous appellerons ici "température critique".

Nous présentons à la Figure 11 les diagrammes de phases à température critique dans le plan J - G pour plusieurs valeurs de J_2 . On retrouve des résultats identiques à ceux de la Section 3.3, autant pour les frontières de phases que pour les valeurs numériques de q_c (identiques à celles de la Figure 7) et les valeurs de T_c (identiques à celles de la Figure 8). Plus $|J_2|$ est grand, plus la région modulée est importante. Pour $J_2 > -\frac{1}{4}$, $q_c = 0$ dans tout le plan J - G .

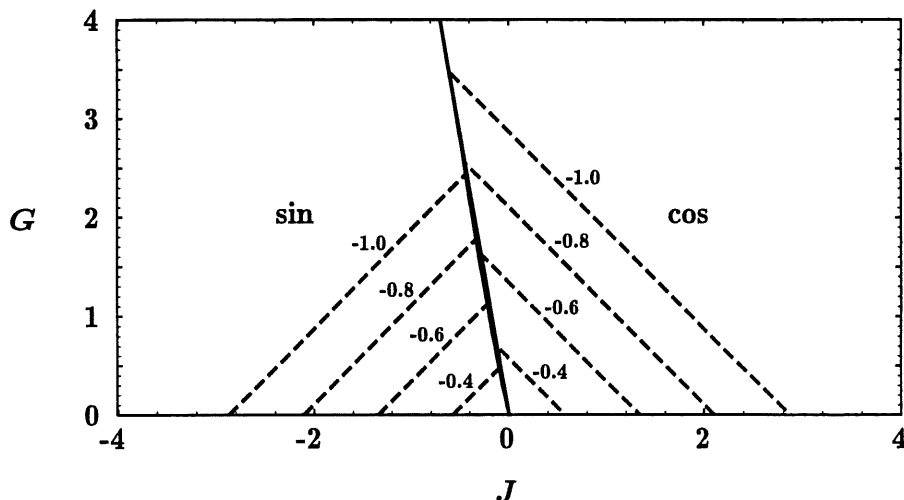


Figure 11: Diagrammes de phases à température critique pour $J_2 = -0.4, -0.6, -0.8$ et -1.0 . Les traits pleins, presque superposés, divisent le demi-plan J - G en deux régions : composantes cosinus ordonnées (cos) et composantes sinus ordonnées (sin). Les traits pointillés délimitent les phases modulées ($q_c \neq 0$).

Pour des valeurs de $|J|$ et $|G|$ suffisamment grandes, $q_c = 0$. Dans ce cas simple, on peut montrer qu'à température critique les frontières des phases sont les droites $G = 0$ et $|G| = -\sqrt{33}J$ (voir Figure 11). Avec $q = 0$, F (équations (3.54) et (3.55)) ne dépend que des variables c_1 , c_3 , s_1 et s_3 . La matrice hessienne $\{H_F\}_{ij} = \{\partial^2 F / \partial x_i \partial x_j\}$, où $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3, x_4) \equiv (c_1, c_3, s_1, s_3)$, définit la convexité de F en chaque point (que nous appellerons simplement *courbure*). On diagonalise H_F pour exprimer la courbure en chaque point selon les directions propres. La courbure est alors représentée par les quatre valeurs propres de H_F .

Pour chaque ensemble de paramètres (T, J, G, J_2) , F possède une valeur minimum pour un \mathbf{x} particulier. Le signe de la courbure en $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ nous indique si $\mathbf{0}$ minimise F ou non : une courbure négative signifie que $\mathbf{0}$ n'est pas le lieu du minimum (voir Figure 12a), alors qu'une courbure positive signifie que $\mathbf{0}$ minimise F (voir Figure 12b). Cette dernière affirmation est vraie parce que la situation de la Figure 12c n'est pas possible, puisqu'elle correspond à une transition ordre-désordre de première espèce. Or la forme de F , notamment le fait que les coefficients des termes $c_1^2 s_1^2$ et $c_3^2 s_3^2$ soient positifs, ne permet de transitions du premier ordre qu'entre deux phases ordonnées. Une valeur propre de H_F nulle en $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ correspond donc à une transition du deuxième ordre. Cette conclusion ne provient pas du fait que le développement de F est limité à l'ordre 4 : un développement au sixième ordre nous permet de constater qu'il ne se produit aucune transition ordre-désordre de première espèce.

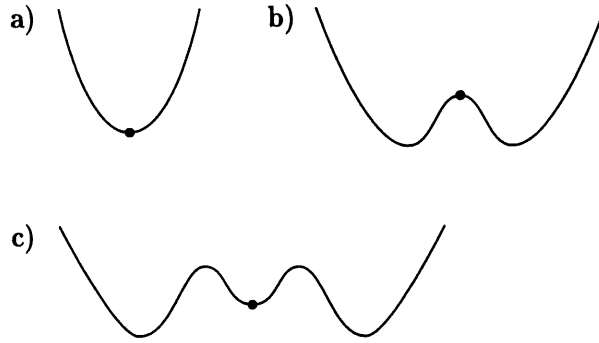


Figure 12: Allures de F autour de $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, selon une direction propre. a) courbure positive sans transition et b) courbure négative et transition du deuxième ordre. Le profil c) (courbure positive et transition du premier ordre) ne se produit pas.

Pour un ensemble de couplages (J, G, J_2) , T correspond à la température critique quand toutes les valeurs propres de H_F sont positives en $\mathbf{0}$, mais qu'au moins une est nulle. H_F possède deux valeurs propres distinctes doublement dégénérées :

$$h_F^{c,s} = 3[2T - (1 + J_2) - (J \pm G)] + \sqrt{[2T - (1 + J_2) - 3(J \pm G)]^2 + 144(J \pm G)^2}. \quad (3.56)$$

h_F^c correspond au signe + de G et h_F^s , au signe -. Ces valeurs propres sont nulles pour les températures suivantes :

$$\begin{aligned} T_{c\pm}^c &= \frac{1}{2}(1 + J_2) + \frac{3}{8}(J + G) \pm \frac{3}{8}|J + G|\sqrt{33}, \\ T_{c\pm}^s &= \frac{1}{2}(1 + J_2) + \frac{3}{8}(J - G) \pm \frac{3}{8}|J - G|\sqrt{33}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Puisque T_c ne peut pas être négatif, et qu'il doit augmenter avec $|J|$ et $|G|$, on ne conserve que les solutions T_{c+}^c et T_{c+}^s , qu'on notera simplement T_c^c et T_c^s . Quand $T_c^c > T_c^s$, les composantes cosinus s'ordonnent en premier, et quand $T_c^c < T_c^s$, les composantes sinus s'ordonnent en premier. On a une frontière de phase quand $T_c^c = T_c^s$. Cette égalité s'écrit :

$$(J + G) + |J + G|\sqrt{33} = (J - G) + |J - G|\sqrt{33}. \quad (3.58)$$

Cette relation est identique à (3.25), et on a les solutions $G = 0$ et $|G| = -\sqrt{33}J$.

On peut reprendre une analyse tout à fait semblable pour $q_c \neq 0$. On obtient

$$T_c^{c,s} = \frac{1}{2}(\cos q_c + J_2 \cos 2q_c) + \frac{3}{8}(J \pm G) + \frac{3}{8}|J \pm G|\sqrt{1 + 32 \cos^2 \frac{1}{2}q_c}. \quad (3.59)$$

Pour distinguer les régions où $q_c = 0$ de celles où $q_c \neq 0$ (dont les frontières sont en pointillés sur la Figure 11), on minimise $T_c^{c,s}$ par rapport à q . Si $T_c^{c,s}(q \neq 0) > T_c^{c,s}(q = 0)$, la première transition se produit pour $q_c \neq 0$, et inversement si $T_c^{c,s}(q \neq 0) < T_c^{c,s}(q = 0)$. Pour q_c petit :

$$\begin{aligned} T_c^{c,s} &= \frac{1}{2}[(1 - \frac{1}{2}q_c^2 + \frac{1}{24}q_c^4) + J_2(1 - 2q_c^2 + \frac{2}{3}q_c^4)] + \frac{3}{8}(J \pm G) \\ &\quad + \frac{3}{8}|J \pm G|\sqrt{33}(1 - \frac{4}{33}q_c^2 + \frac{1}{363}q_c^4). \end{aligned} \quad (3.60)$$

La frontière entre les transitions à $q_c = 0$ et $q_c \neq 0$ correspond à un coefficient de q_c^2 nul : si ce coefficient est positif, la température critique est plus élevée pour $q_c \neq 0$ que pour $q_c = 0$, et inversement s'il est négatif. On a :

$$|J \pm G| = \frac{22}{\sqrt{33}}(-J_2 - \frac{1}{4}). \quad (3.61)$$

Cette relation définit les frontières de la Figure 11 (en pointillés), mais aussi les valeurs de $|J \pm G|$ où q_c devient nul pour les profils de la Figure 7.

3.4.5 Diagrammes en température

En minimisant F pour des températures sous la température critique, on trouve qu'une région de coexistence des composantes c et s s'ouvre au-dessous de la courbe $|G| = -g(J, J_2)J$. De part et d'autre de cette courbe, une diminution de la température ordonne les variables c et s en cascade. Ces deux transitions sont de deuxième ordre.

À cause de l'équivalence des colonnes $\mu = 1$ et $\mu = 2$, on obtient $c_1 = c_2$ et $s_1 = s_2$. Par contre, les colonnes 1 et 2 se gênent davantage entre elles qu'elles ne gênent les colonnes 3, qui sont décalées, et on constate numériquement que $c_1 < c_3$ et que $s_1 < s_3$. Comme nous avons vu plus haut, ce résultat est justement ce qui stabilise des configurations où les molécules des colonnes 1 et 2 sont colinéaires.

On présente aux Figures 13 à 16 des diagrammes en température pour des valeurs constantes de G et pour $J_2 = -1$. On remarque sur chacun de ces diagrammes une phase désordonnée (identifiée d) et, à plus basse température, des phases ordonnées \sin et \cos . Entre les deux s'ouvre la phase "intermédiaire", pour laquelle les composantes \sin et \cos sont ordonnées. Pour $q \neq 0$, les phases \sin et \cos sont identifiées $M\sin$ et $M\cos$, à cause de la polarisation linéaire des colonnes, et la phase intermédiaire est une phase hélicoïdale identifiée H .

Rappelons que, d'après le critère de validité du développement de l'énergie libre donné précédemment, les paramètres d'ordre doivent rester inférieurs à 0,5. Les lignes pointillées sur les diagrammes correspondent à la température sous laquelle au moins un des paramètres d'ordre est supérieur à 0,5. Ce critère est plutôt sévère et il ne faudra pas nécessairement ignorer la région sous le pointillé.

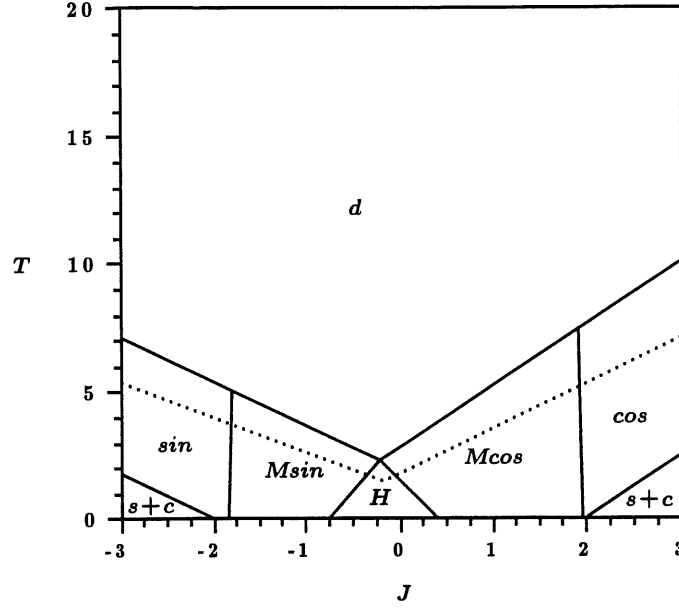


Figure 13: Diagramme de phases thermique pour $G = 1$ et $J_2 = -1$. Les variables c et s effectuent une transition du deuxième ordre. q passe continûment de 0 à une valeur non-nulle entre \sin et $Msin$ et entre \cos et $Mcos$.

Pour des valeurs de $|J|$ et $|G|$ assez grandes, il n'apparaît pas de phases modulées au-dessous de la température critique. Pour $|G|$ petit, une augmentation de $|J|$ établit une frontière très abrupte en température (mais non réentrante) entre les phases modulées et non-modulées (voir Figure 13). À l'inverse, pour $|J|$ petit, une augmentation de $|G|$ produit une frontière réentrante : une modulation apparaît et disparaît à plus basse température (voir Figure 15).

Pour des grandes valeurs de $|J|$, au-dessous de la température critique, les variables désordonnées (c dans la phase \sin et s dans la phase \cos) s'ordonnent à des températures plus basses, formant une phase $\sin+\cos$. Pour $G = 1$ (Figure 13), on voit le début de ces phases pour $|J| > \sim 2$. Leurs frontières sont parallèles aux frontières $d-\sin$ et $d-\cos$. Elles n'apparaissent pas sur les Figures 14, 15 et 16, mais elles se produisent bien pour $|J| > \sim 4, 6$ et 8, respectivement. Malgré que le développement limité de l'énergie libre ne soit

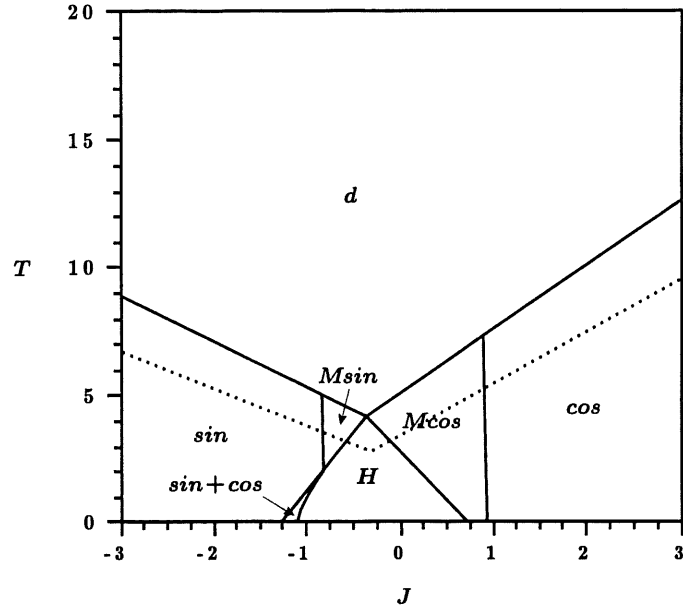


Figure 14: Diagramme de phases thermique pour $G = 2$ et $J_2 = -1$.

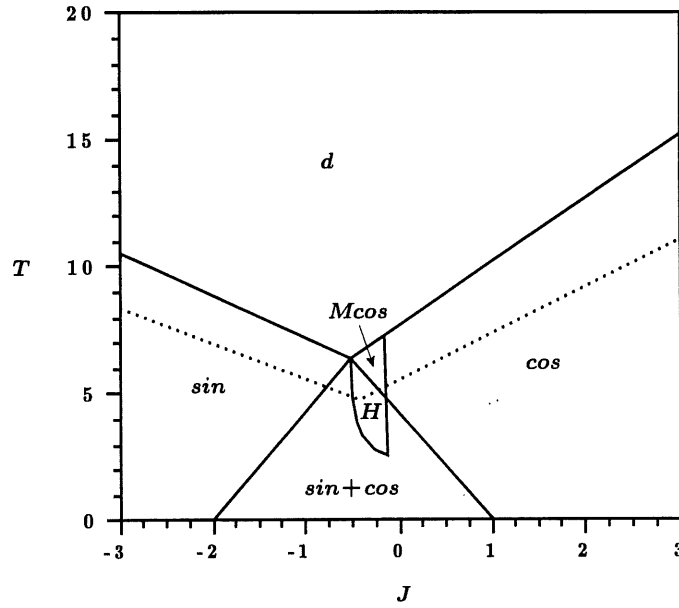


Figure 15: Diagramme de phases thermique pour $G = 3$ et $J_2 = -1$. $q \neq 0$ seulement pour une petite région du diagramme, au-dessous de laquelle la phase modulée est réentrante.

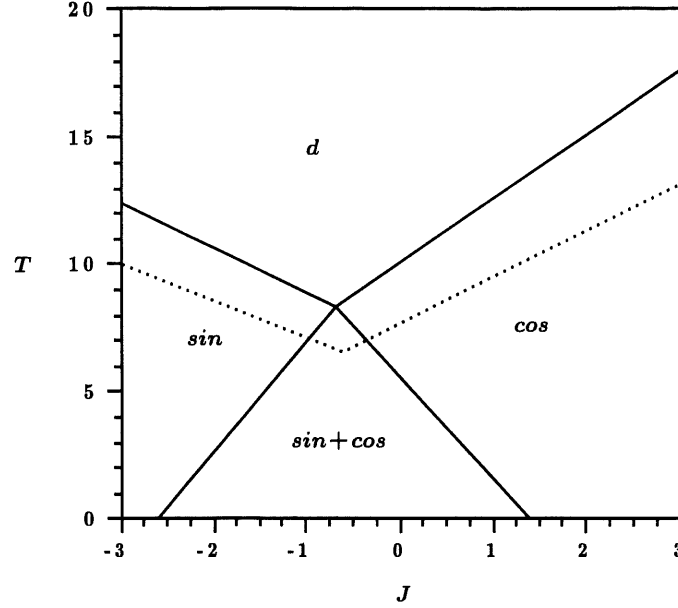


Figure 16: Diagramme de phases thermique pour $G = 4$ et $J_2 = -1$. Il n'existe aucune phase modulée.

plus tout à fait valide à ces basses températures, ces phases ne sont pas des artifices mathématiques. De fait, pour des valeurs de J suffisamment élevées, elles apparaissent avant que les paramètres d'ordre ne soient trop grands. On peut prévoir cela en remarquant sur la Figure 13 que l'ouverture du trait pointillé est plus grande que celle des frontières des phases $\sin+cos$.

Les diagrammes des Figures 13 à 16 ne rendent compte que du comportement de c_μ , s_μ et q . À ces résultats, il faut superposer ceux de la Figure 10, qui nous renseignent sur les valeurs des phases relatives. Parce que les configurations d'hélicité n'ont une signification physique que lorsque c_μ , s_μ et q sont non-nuls, c'est-à-dire pour les phases H , les diagrammes des Figures 13 à 16 ne présentent pas toute la richesse du diagramme de la Figure 10. Les phases H centrales possèdent une configuration $(++-)$, mais on ne retrouve aucune configuration $(+++)$.

Le régime quasi-unidimensionnel, pour lequel $|J_1|, |J_2| \gg |J|, |G|$, est intéressant parce qu'il représente mieux le composé HHTT, et parce que les

phases H peuvent avoir des configurations d'hélicité diverses. Nous présentons aux Figures 17 à 21 des diagrammes thermiques pour G allant de 0,1 à 0,5. Sur l'intervalle de J présenté, toutes les phases ordonnées sont modulées.

La différence de température entre les transitions $d\text{-sin}$ et $\text{sin-}H$ de même qu'entre les transitions $d\text{-cos}$ et $\text{cos-}H$, c'est-à-dire la "profondeur" en température des phases $M\text{sin}$ et $M\text{cos}$, est approximativement indépendante de J et approximativement proportionnelle à $|G|$. Elle correspond à la réduction d'énergie thermique nécessaire pour vaincre l'anisotropie associée à G .

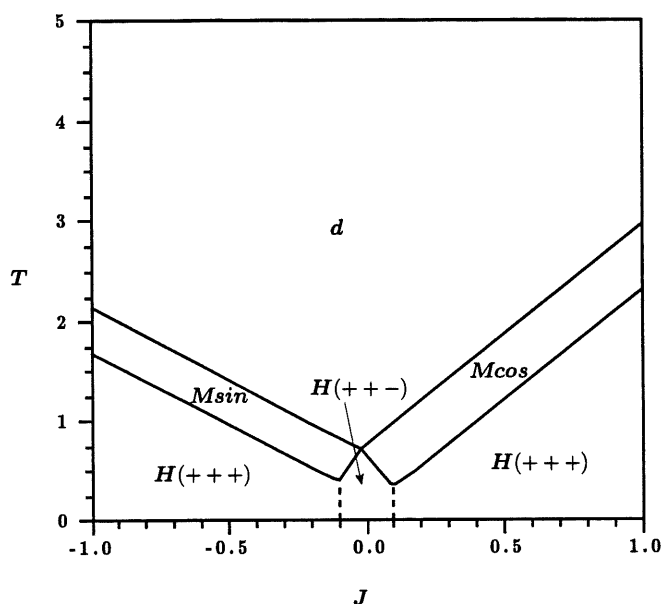


Figure 17: Diagramme de phases thermique pour $G = 0.1$ et $J_2 = -1$. Les lignes pointillées, à $|J| = 0.1$, sont les frontières de deux configurations d'hélicité.

Nous présentons à la Figure 22 une illustration des orientations des molécules dans l'espace réel pour $G > 0$. Nous savons d'après les Figures 10 et 11 que, pour $G > 0$, la phase cos est "ferromagnétique" et la phase sin est "antiferromagnétique frustrée". Pour cette raison, les trois molécules d'une plaquette sont colinéaires à la Figure 22a et la molécule 3 est en opposition de phase à la Figure 22b. Les Figures 22c et 22d montrent les phases $M\text{cos}$ et $M\text{sin}$, pour lesquelles $q \neq 0$.

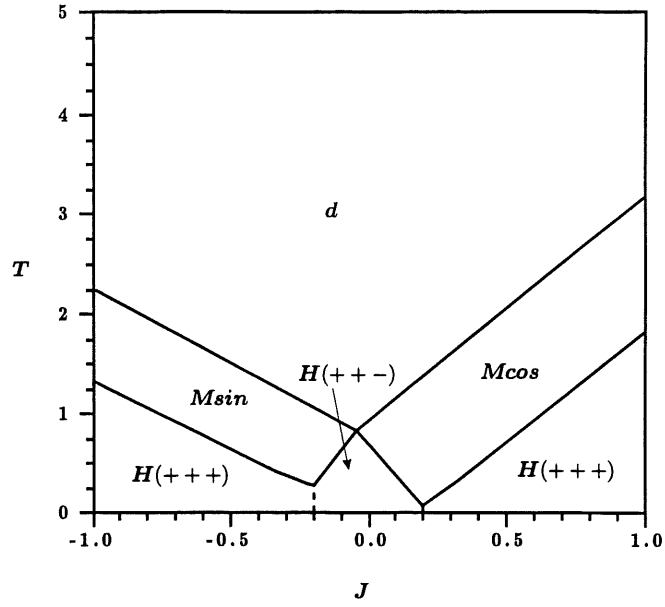


Figure 18: Diagramme de phases thermique pour $G = 0.2$ et $J_2 = -1$. Le changement de configuration d'hélicité à $|J| = 0.2$ est une transition du premier ordre.

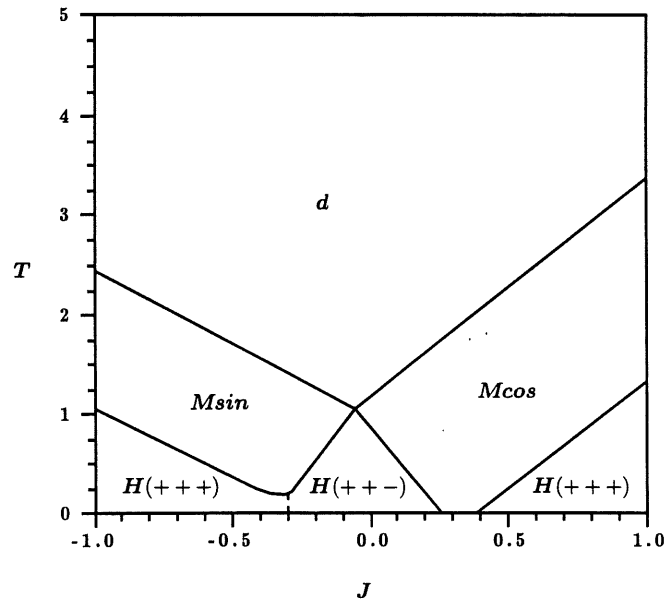


Figure 19: Diagramme de phases thermique pour $G = 0.3$ et $J_2 = -1$.

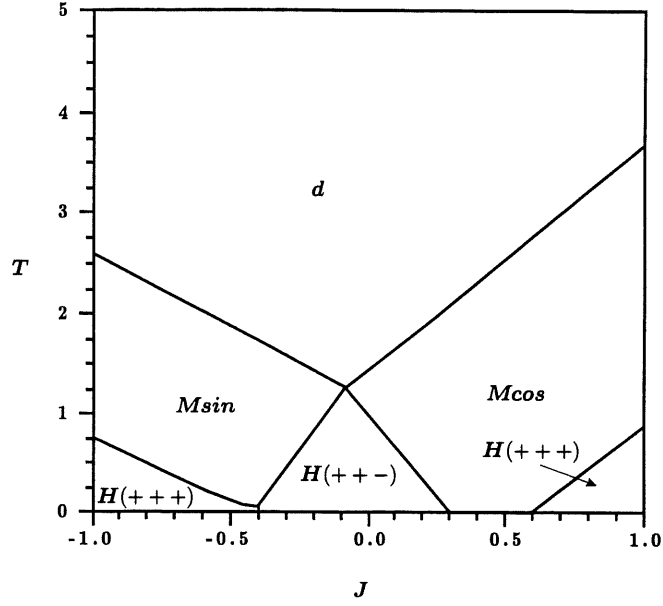


Figure 20: Diagramme de phases thermique pour $G = 0.4$ et $J_2 = -1$.

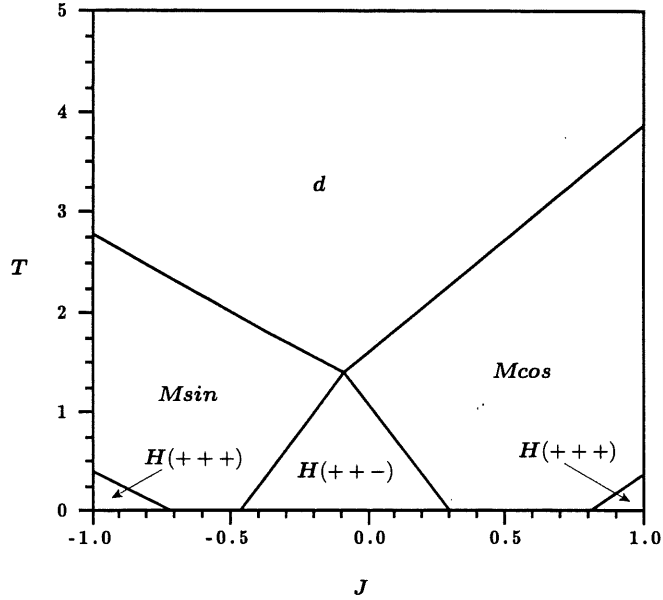


Figure 21: Diagramme de phases thermique pour $G = 0.5$ et $J_2 = -1$.

À la Figure 23, nous illustrons les quatre différentes phases H dans le cas où la polarisation de chaque colonne est circulaire. La phase $H(+++)(0,0)$

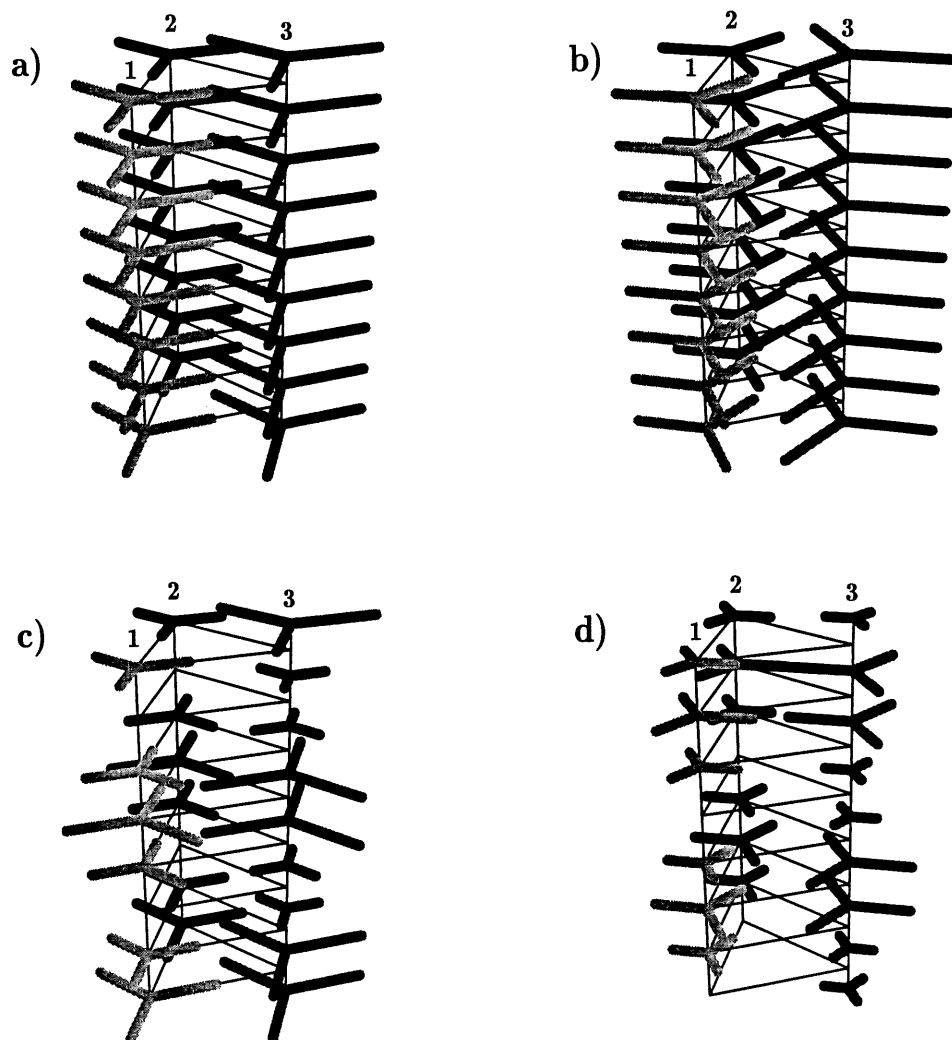


Figure 22: Schéma des orientations et des amplitudes moyennes des molécules dans les phases *cos* (a), *sin* (b), *Mcos* (c) et *Msin* (d) dans le cas où $G > 0$.

(Figure 23a) présente des plaquettes de molécules colinéaires et la phase $H(+++)(\pi, \pi)$ (Figure 23b), des plaquettes où les molécules 1 et 2 sont en opposition de phase avec la molécule 3. Les Figures 23c et 23d présentent des colonnes 3 d'hélicités contraires.

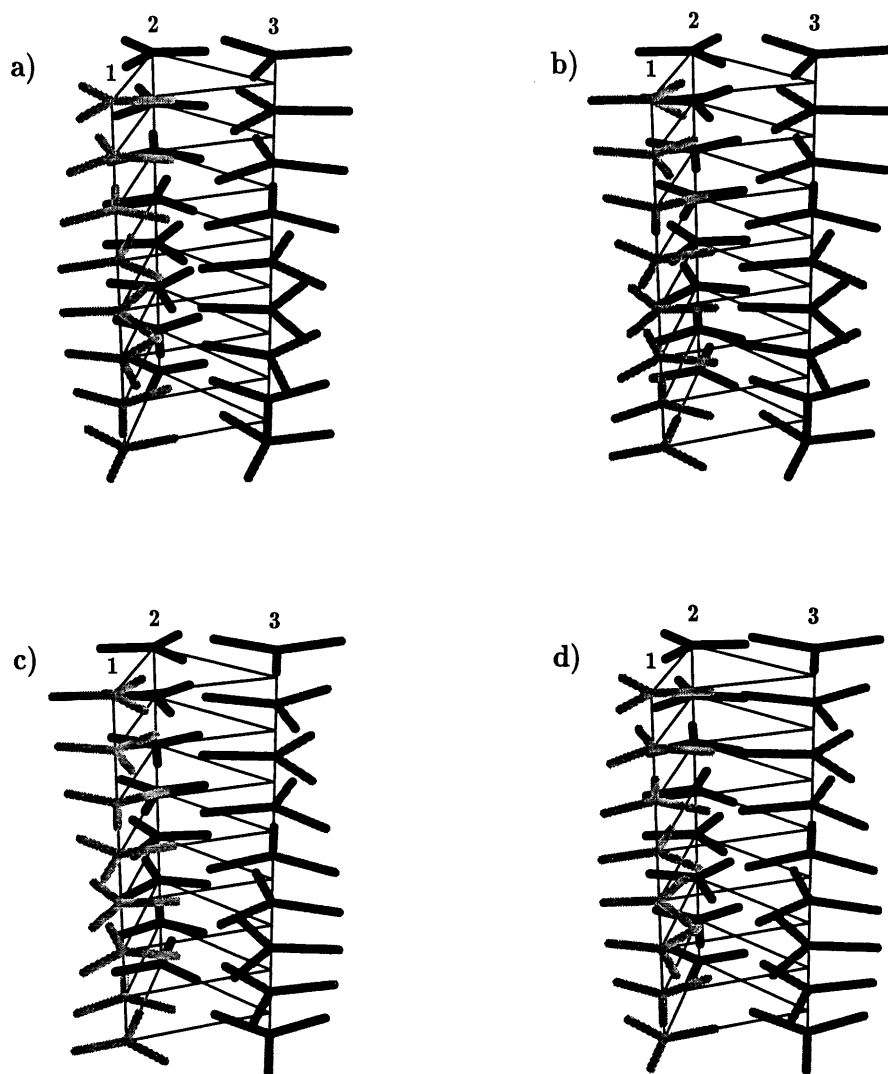


Figure 23: Schéma des orientations et des amplitudes moyennes des molécules dans les phases $H(+++)(0,0)$ (a), $H(+++)(\pi,\pi)$ (b), $H(++-)(\pi,0)$ (c) et $H(++-)(0,\pi)$ (d).

CHAPITRE IV

SIMULATIONS MONTE-CARLO

Dans ce Chapitre, nous présentons les résultats de simulations Monte-Carlo reproduisant le modèle étudié et effectuées sur des réseaux de tailles diverses. Nous utilisons une variante de l'algorithme de Metropolis adaptée à la simulation de phases modulées incommensurables.

4.1 Méthode générale

4.1.1 Échantillonnage selon l'importance

Un problème courant en physique statistique consiste à calculer la valeur moyenne d'une observable A pour un système représenté par un Hamiltonien \mathcal{H} . Si cet Hamiltonien dépend de l'ensemble $\{\mathbf{x}\}$ des degrés de liberté du système, la valeur moyenne thermodynamique s'écrit

$$\langle A \rangle(T) = \frac{\int d\mathbf{x} \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x})/k_B T] A(\mathbf{x})}{\int d\mathbf{x} \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x})/k_B T]}. \quad (4.1)$$

Une approche analytique (et exacte) consisterait à intégrer sur l'ensemble des états $\{\mathbf{x}\}$. Chaque configuration possède un poids statistique

$$p(\mathbf{x}) = \frac{\exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x})/k_B T]}{\int d\mathbf{x} \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x})/k_B T]} \quad (4.2)$$

appelé *poids de Boltzmann*, représentant le poids statistique de cette configuration à l'équilibre thermique. On sait toutefois que (4.1) est rarement calculable et, dans la plupart des cas, on ne pourra faire progresser le calcul qu'en recourant à des approximations ou en utilisant des méthodes numériques.

L'approche de Monte-Carlo consiste à remplacer l'intégrale (4.1) par une sommation sur un nombre fini de configurations $\{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M\}$, qui servira d'échantillon statistique :

$$\langle A \rangle(T) \approx \langle A \rangle_M(T) = \frac{\sum_{i=1}^M \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x}_i)/k_B T] A(\mathbf{x}_i)}{\sum_{i=1}^M \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{x}_i)/k_B T]}. \quad (4.3)$$

La qualité de cette approximation sera reliée à la représentativité de l'échantillon. Le nombre d'états d'un système macroscopique étant très grand, il est essentiel de choisir cet échantillon avec grand soin. Par exemple, un échantillonnage uniforme, quadrillant l'espace des configurations, n'est en général pas du tout approprié. Puisque seuls certains états concentrés dans une petite région de l'espace des configurations possèdent un poids statistique appréciable, on se trouve à considérer très peu d'états significatifs. Un échantillonnage aléatoire de probabilité uniforme de l'espace des configurations n'est souvent pas meilleur.

Une approche "idéale" devrait avoir en chaque point \mathbf{x} une "densité d'échantillonnage" proportionnelle au poids de Boltzmann $p(\mathbf{x})$. Plus exactement, on devrait sélectionner un point \mathbf{x} selon une probabilité $P(\mathbf{x}) \propto p(\mathbf{x})$. La valeur moyenne d'échantillon pourrait alors s'écrire sous la forme très simple

$$\langle A \rangle_M(T) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{x}_i), \quad (4.4)$$

puisque la pondération serait faite par le choix même de l'échantillon.

4.1.2 Algorithme de Metropolis

Le principe de l'algorithme de Metropolis consiste à simuler un *processus de Markov* représenté par une probabilité de transition $W(\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_{i+1})$ qui, à l'équilibre, échantillonnera des points selon la densité de probabilité $P(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x})$ (4.2). La probabilité de transition devra, en plus d'être définie positive et d'être normalisée, respecter l'équation du *bilan détaillé* :

$$P(\mathbf{x})W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = P(\mathbf{x}')W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}). \quad (4.5)$$

Cette équation signifie que le rapport des probabilités d'une transition et de son inverse dépend de la variation d'énergie $\delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{x}') - \mathcal{H}(\mathbf{x})$:

$$\frac{W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')}{W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})} = \exp(-\delta\mathcal{H}/k_B T). \quad (4.6)$$

Notons que cette condition est suffisante mais non nécessaire. Pour plus de détails sur la démonstration du fait que le processus (4.5) converge bien tel que désiré, on consultera par exemple [34].

La condition (4.5) ne définit pas W de manière unique. L'algorithme de Metropolis fait le choix suivant :

$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \begin{cases} \frac{1}{\tau_S} \exp(-\delta\mathcal{H}/k_B T) & \text{si } \delta\mathcal{H} > 0, \\ \frac{1}{\tau_S} & \text{autrement.} \end{cases} \quad (4.7)$$

τ_S est un facteur arbitraire qui définit l'échelle de "temps" et que l'on pose ordinairement égal à 1. Le coeur de l'algorithme de Metropolis est donc le suivant :

- 1) À partir de l'état \mathbf{x} , on génère aléatoirement un nouvel état \mathbf{x}' .
- 2) On calcule la probabilité de transition $W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')$.
- 3) On "tire" un nombre (pseudo-)aléatoire z uniformément distribué sur l'intervalle $[0, 1]$.
- 4) Si z est inférieur à W , on accepte la transition, c'est-à-dire qu'on ajoute l'état \mathbf{x}' à la chaîne de Markov. Sinon, on la refuse, c'est-à-dire qu'on ajoute l'état \mathbf{x} .

Cet algorithme produit une chaîne de Markov $\{\dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}, \mathbf{x}_{i+2}, \dots\}$ que l'on peut utiliser comme échantillon. En pratique, pour éviter de produire des variations d'énergie trop grandes et donc de diminuer considérablement le nombre de transitions acceptées, on génère un nouvel état "proche" de l'ancien. Par exemple, pour une simulation sur réseau, on peut modifier un seul site et laisser les autres inchangés.

Notons qu'il existe un certain arbitraire quant à ce que peut être une *itération Monte-Carlo*. Pour un réseau à N sites, on prendra couramment l'unité MCS/S (*Monte Carlo step per site*) et une itération Monte Carlo sera en fait N mises à jour de sites. On se trouve à rééchantillonner la chaîne pour ne garder qu'un état à tous les N états, c'est-à-dire $\{\dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+N}, \mathbf{x}_{i+2N}, \dots\}$.

4.1.3 Conditions initiales

Parce que des configurations subséquentes sont généralement corrélées, le système conserve la “mémoire” de l’état initial pendant un certain temps, de l’ordre du *temps de relaxation*. En général, l’état initial est choisi de manière arbitraire. Ordinairement, on choisit une configuration au hasard, telle qu’on en observerait à température très élevée, ou une configuration ordonnée, d’après notre connaissance de l’état fondamental du système. Dans les deux cas, quand la température de simulation n’est ni nulle ni infinie, il est nécessaire de laisser le système se *thermaliser*, c’est-à-dire atteindre l’état d’équilibre thermique.

Ce temps de thermalisation fait qu’il est préférable de commencer à échantillonner seulement après avoir simulé M_0 itérations Monte-Carlo. Pour s’assurer de choisir M_0 suffisamment grand, on peut simplement suivre l’évolution des observables et remarquer à partir de quelle itération elles ne font que fluctuer autour de leurs valeurs moyennes.

4.1.4 Métastabilité

Une difficulté importante dans les simulations Monte-Carlo est la présence possible d’états métastables, problème analogue à celui des minima locaux dans une fonction qu’on cherche à minimiser. Un système dans un état métastable thermalisera vers un état plus stable (d’énergie libre plus basse) en un temps d’autant plus grand que la hauteur de la barrière d’énergie entre les deux états est grande et que la température est basse. Ce temps de relaxation pourra être assez grand que le comportement du système, observé pendant un nombre M d’itérations, sera interprété comme un équilibre thermique véritable.

Il existe plusieurs approches pour s’assurer que le système n’est pas dans un état métastable, ou du moins augmenter les chances que le système soit dans l’état d’énergie libre minimum (voir [35] et les références). On peut simplement augmenter le nombre M_0 d’itérations, ce qui nous assure d’éviter

les états métastables possédant de faibles temps d'activation thermique vers l'état stable. On peut aussi répéter une simulation pour des conditions initiales différentes; si le système tend vers le même état stable dans chaque cas, on peut penser que cet état est l'état stable d'énergie libre minimum.

4.1.5 Erreurs statistiques

Même en supposant que l'équilibre thermique est atteint après M_0 itérations, il subsiste une erreur statistique issue du fait que la valeur moyenne des observables est prise à partir d'un échantillon fini de mesures. Cette erreur est associée au nombre de mesures statistiquement indépendantes.

On définit la *fonction d'autocorrélation* de l'observable A à l'itération t

$$C_A(t) = \frac{\langle A(t)A(0) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}. \quad (4.8)$$

Cette fonction indique la corrélation entre deux mesures de A séparées de t itérations; c'est une fonction décroissante en t . On définit le *temps d'autocorrélation*

$$\tau_A = \int_0^\infty dt C_A(t). \quad (4.9)$$

Insistons sur le fait que chaque observable possède son propre temps d'autocorrélation et que deux observables peuvent avoir des temps d'autocorrélation très différents. Le nombre de mesures de A statistiquement indépendantes est alors [36]

$$M_A = \frac{M}{1 + 2\tau_A} \quad (4.10)$$

et, d'après la statistique élémentaire, l'incertitude sur la valeur moyenne de l'observable A est

$$(\delta A)^2 = \frac{1 + 2\tau_A}{M} (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2). \quad (4.11)$$

4.1.6 Ralentissement critique

Proche d'une transition de phase, la longueur de corrélation ξ du système augmente considérablement, divergeant même dans le cas de transition du second ordre. De la même façon, le temps d'autocorrélation nécessaire pour décorréler des amas ordonnés de plus en plus grands augmente avec la longueur de corrélation. Proche de la transition, on a la relation de "scaling"

$$\tau \propto \xi^z. \quad (4.12)$$

On peut intervenir sur la valeur de z et diminuer le *ralentissement critique* en choisissant des méthodes de mise à jour plus appropriées, qui permettraient de décorréler les amas plus rapidement (voir notamment [37,38]). Pour une méthode de mise à jour conventionnelle, $z \approx 2$.

Pour un réseau de taille finie, ξ sera nécessairement limité par la taille L du réseau, et le temps de relaxation ira comme

$$\tau \propto L^z. \quad (4.13)$$

Proche de la transition ($T \approx T_c$), en supposant que $\tau \gg 1$, on peut réécrire (4.11) :

$$(\delta A)^2 \approx \frac{2\tau_A}{M} (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2) = \frac{2\tau_A}{M} \frac{\chi_A k_B T_c}{L^d} \propto \frac{1}{M} L^{z_A + \gamma_A/\nu_A - d}. \quad (4.14)$$

Habituellement, γ_A/ν_A est plus grand que 1 et l'exposant de L est positif. Cette relation montre alors qu'il est difficile d'explorer les propriétés critiques des systèmes : les temps de relaxation augmentent rapidement avec L , de même que les erreurs statistiques. Pour conserver une qualité statistique acceptable, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'itérations Monte-Carlo et donc le temps de calcul.

Cela dit, puisque nous ne nous intéressons pas aux comportements critiques, mais seulement à l'identification des phases, ces détails n'ont pas été explorés.

4.1.7 Conditions aux frontières

Pour des raisons évidentes, une simulation Monte-Carlo sera toujours exécutée sur un réseau de taille finie (N sites). Toutefois, comme on s'intéresse souvent aux propriétés thermodynamiques d'un système, il est important de traiter avec précaution les frontières du réseau fini. Il existe de nombreuses options, mais nous ne mentionnerons que les principales :

Frontières libres. On utilisera cette condition pour simuler une interface avec le vide. Elle induit des effets de surface importants, mais, pour des réseaux suffisamment grands et avec des arguments de "scaling", on peut extraire les propriétés massives.

Conditions périodiques. On considère les sites d'un bord du réseau et les sites du bord opposé comme des voisins. Ces conditions sont intéressantes parce qu'elles réduisent beaucoup les *effets de bord* et facilitent l'extrapolation thermodynamique ($N \rightarrow \infty$). Par contre, il est important de choisir la taille du réseau avec précaution; un modèle d'Ising ferromagnétique peut être simulé sur un réseau carré avec L pair ou impair, mais un modèle antiferromagnétique exige que L soit pair, sans quoi il se formera une interface même à température nulle. Les conditions périodiques imposent donc une frustration artificielle quand le modèle tend à stabiliser des phases modulées incommensurables avec la dimension linéaire du réseau.

Champ effectif. On "branche" les sites des bords à un champ effectif, qui est généralement choisi de manière à ce que, à la surface, le gradient du paramètre d'ordre soit nul. Telle quelle, cette approche, malgré qu'elle présente de nombreux intérêts (voir notamment [34] et les références citées), n'est applicable qu'à très peu de systèmes. Par exemple, un champ effectif aux frontières n'est pas approprié pour des phases modulées.

4.1.8 Algorithme de torsion

L'algorithme de torsion ("spiraling", dans la littérature) [39,40] permet d'étudier les phases hélicoïdales incommensurables sans imposer de frustration associée à la taille du réseau. Hors du régime critique, les phases obtenues à l'aide de cette méthode sont en principe indépendantes de la taille du réseau. Nous illustrerons le fonctionnement de l'algorithme à partir d'un modèle XY unidimensionnel avec couplages aux premiers et seconds voisins : le modèle J_1 - J_2 .

Pour appliquer cette méthode sur une chaîne de N variables XY $\{\theta_1, \dots, \theta_N\}$, on doit utiliser comme voisins des sites θ_1 et θ_2 non pas θ_N et θ_{N-1} les sites de l'autre extrémité, comme pour munir le réseau de conditions aux frontières périodiques, mais des *sites fantômes* (notés θ') auxquels on a imposé une torsion Δ :

$$\theta'_N = \theta_N - N\Delta \quad \text{et} \quad \theta'_{N-1} = \theta_{N-1} - N\Delta. \quad (4.15)$$

À l'autre extrémité, on a les sites fantômes

$$\theta'_1 = \theta_1 + N\Delta \quad \text{et} \quad \theta'_2 = \theta_2 + N\Delta. \quad (4.16)$$

Parce que nous avons des couplages aux seconds voisins, il est nécessaire d'avoir deux sites fantômes de chaque côté.

On peut concevoir Δ comme un champ effectif équivalent, de chaque côté, à une longueur supplémentaire de réseau dont on bouclerait les extrémités par des conditions aux frontières périodiques. Si un ordre spiral s'établit dans la chaîne, cette longueur supplémentaire serait constituée de variables décrites, dans un contexte de champ moyen, par un pas d'hélicité constant.

Pour que le système puisse sélectionner ses propres conditions aux frontières, on traite Δ comme une variable thermodynamique. Une itération Monte-Carlo de l'algorithme de torsion est donc constituée de N mises à jour

conventionnelles des variables θ et d'une mise à jour de la variable Δ . On modifie Δ par un petit nombre aléatoire $\delta\Delta$. Cette nouvelle torsion doit être traduite dans l'ensemble du réseau par une mise à jour collective de la forme

$$\theta_i \leftarrow \theta_i + (i - 1)\delta\Delta. \quad (4.17)$$

Ce nouvel état possède une énergie différente de l'ancien, ce qui permet d'évaluer $\delta\mathcal{H}$ et de tester la mise à jour de Δ selon l'algorithme de Metropolis.

L'action de Δ est alors équivalente à plonger le réseau de N sites dans un champ moyen autocohérent qui simule de part et d'autre de la chaîne la présence d'un nombre indéfini de sites. En ce sens, on peut comparer l'algorithme de torsion à une approximation de champ moyen à un ordre très élevé, lorsque l'amas traité exactement a la taille du réseau fini utilisé pour la simulation. Proche de la transition, quand la longueur de corrélation devient grande par rapport à la taille de l'amas, on sait néanmoins que cette approximation perd de sa validité. Pour cette raison, le comportement critique obtenu par l'algorithme de torsion sera identique à des résultats de champ moyen. Par rapport à un réseau muni de simples conditions périodiques, les fluctuations sont mal reproduites. Par contre, pour observer des phase modulées de grande commensurabilité, il faudrait qu'un réseau "périodique" ait une taille bien supérieure.

4.2 Système unidimensionnel à trois colonnes

Pour faciliter l'interprétation des résultats pour un système tridimensionnel, on simulera d'abord un système unidimensionnel à trois colonnes. Dans des temps de calcul raisonnables, on pourra comparer les effets de bord produits par les conditions aux frontières périodiques et les conditions choisies par l'algorithme de torsion.

4.2.1 Méthode

Comme pour les calculs en champ moyen, toutes les colonnes de chacun des trois sous-réseaux du système tridimensionnel sont représentées par une seule colonne. Il subsiste $3N$ angles $\{\phi_{\mu k}\}$ dans trois colonnes (dont une déplacée de $d_{\parallel}/2$) disposées sur une plaquette triangulaire. Cela revient à traiter “exactement” trois colonnes et à supposer qu’il n’y a pas de fluctuations dans le plan.

On utilise l’algorithme de Metropolis avec l’algorithme de torsion et aussi, pour fin de comparaison, avec des conditions aux frontières périodiques. On simule dans les deux cas des colonnes de 40 sites, mais on produit aussi des résultats pour 12 sites. On réalise 25000 MCS/S, dont 5000 servent à la thermalisation. Pour augmenter l’efficacité numérique, on divise l’intervalle $[0, 2\pi]$ en 256 valeurs discrètes, qui serviront à décrire à la fois les angles ϕ et les trois variables Δ .

Lorsque des colonnes voisines sont couplées hors du plan, l’algorithme de torsion introduit un défaut dans le calcul de l’énergie du système. Ce problème vient du fait que des liaisons aux extrémités des colonnes ne sont pas équivalentes aux liaisons de l’autre extrémité. Pour trois colonnes, on a les sites fantômes :

$$\phi'_{\mu, N-1} = \phi_{\mu, N-1} - N\Delta_{\mu}, \quad \phi'_{\mu N} = \phi_{\mu N} - N\Delta_{\mu} \quad (4.18)$$

et

$$\phi'_{\mu 1} = \phi_{\mu 1} + N\Delta_{\mu}, \quad \phi'_{\mu 2} = \phi_{\mu 2} + N\Delta_{\mu}. \quad (4.19)$$

Les liaisons entre $\phi_{\mu 1}$ et $\phi'_{\nu N}$ ($\mu = 1, 2$ et $\nu = 3$) doivent être équivalentes aux liaisons entre $\phi'_{\mu 1}$ et $\phi_{\nu N}$. Or :

$$\cos(\phi_{\mu 1} \mp \phi'_{\nu N}) = \cos(\phi_{\mu 1} \mp \phi_{\nu N} \mp N\Delta_{\nu}) \quad (4.20)$$

et

$$\cos(\phi'_{\mu 1} \mp \phi_{\nu N}) = \cos(\phi_{\mu 1} + N\Delta_{\mu} \mp \phi_{\nu N}). \quad (4.21)$$

Il est donc clair que les énergies de l'une ou l'autre de ces liaisons sont différentes. Dans la mesure où le nombre de sites affectés est petit par rapport au nombre total de sites, cet effet de bord est négligeable en ce qui concerne l'identification des phases. Ceci est d'autant plus vrai que le système étudié est légèrement quasi-unidimensionnel, puisque le problème ne se produit que pour les liaisons inter-colonnes hors du plan.

Pour identifier les phases modulées, on utilise les coefficients de Fourier des composantes x et y des directeurs :

$$a_\mu^c(\tilde{q}) = (2/N) \sum_k \cos \phi_{\mu k} \cos \tilde{q} r_k, \quad (4.22)$$

$$b_\mu^c(\tilde{q}) = (2/N) \sum_k \cos \phi_{\mu k} \sin \tilde{q} r_k, \quad (4.23)$$

$$a_\mu^s(\tilde{q}) = (2/N) \sum_k \sin \phi_{\mu k} \cos \tilde{q} r_k, \quad (4.24)$$

$$b_\mu^s(\tilde{q}) = (2/N) \sum_k \sin \phi_{\mu k} \sin \tilde{q} r_k, \quad (4.25)$$

avec $r_k = k + \frac{1}{2}\delta_{\mu 3}$. À l'aide de ces coefficients, on peut construire les paramètres d'ordre et les phases relatives des colonnes :

$$c_\mu(\tilde{q}) = \sqrt{a_\mu^c(\tilde{q})^2 + b_\mu^c(\tilde{q})^2}, \quad (4.26)$$

$$s_\mu(\tilde{q}) = \sqrt{a_\mu^s(\tilde{q})^2 + b_\mu^s(\tilde{q})^2}, \quad (4.27)$$

$$\cos(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(\tilde{q}) = \frac{a_\mu^s(\tilde{q})a_\mu^c(\tilde{q}) + b_\mu^s(\tilde{q})b_\mu^c(\tilde{q})}{s_\mu(\tilde{q})c_\mu(\tilde{q})}, \quad (4.28)$$

$$\sin(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(\tilde{q}) = \frac{b_\mu^s(\tilde{q})a_\mu^c(\tilde{q}) - a_\mu^s(\tilde{q})b_\mu^c(\tilde{q})}{s_\mu(\tilde{q})c_\mu(\tilde{q})}, \quad (4.29)$$

$$\cos(\phi_{\mu+1}^c - \phi_\mu^c)(\tilde{q}) = \frac{a_{\mu+1}^c(\tilde{q})a_\mu^c(\tilde{q}) + b_{\mu+1}^c(\tilde{q})b_\mu^c(\tilde{q})}{c_{\mu+1}(\tilde{q})c_\mu(\tilde{q})}, \quad (4.30)$$

$$\sin(\phi_{\mu+1}^c - \phi_\mu^c)(\tilde{q}) = \frac{b_{\mu+1}^c(\tilde{q})a_\mu^c(\tilde{q}) - a_{\mu+1}^c(\tilde{q})b_\mu^c(\tilde{q})}{c_{\mu+1}(\tilde{q})c_\mu(\tilde{q})}, \quad (4.31)$$

$$\cos(\phi_{\mu+1}^s - \phi_\mu^s)(\tilde{q}) = \frac{a_{\mu+1}^s(\tilde{q})a_\mu^s(\tilde{q}) + b_{\mu+1}^s(\tilde{q})b_\mu^s(\tilde{q})}{s_{\mu+1}(\tilde{q})s_\mu(\tilde{q})}, \quad (4.32)$$

$$\sin(\phi_{\mu+1}^s - \phi_\mu^s)(\tilde{q}) = \frac{b_{\mu+1}^s(\tilde{q})a_\mu^s(\tilde{q}) - a_{\mu+1}^s(\tilde{q})b_\mu^s(\tilde{q})}{s_{\mu+1}(\tilde{q})s_\mu(\tilde{q})}. \quad (4.33)$$

Les profils $\langle c_\mu(\tilde{q}) \rangle$ et $\langle s_\mu(\tilde{q}) \rangle$ présentent un maximum pour $\tilde{q} = q_0$ (et peut-être des pics secondaires). Pour établir une comparaison avec les calculs en champ moyen, on associera $\langle c_\mu(q_0) \rangle$ à c_μ , $\langle s_\mu(q_0) \rangle$ à s_μ et chacune des moyennes des cosinus et sinus des différences de phase à $\tilde{q} = q_0$ aux différences de phases correspondantes des calculs en champ moyen.

On sait qu'aucune transition de phase ne peut se produire à $T \neq 0$ pour un système unidimensionnel. Toutefois, puisque le modèle à trois colonnes contient l'essentiel des ingrédients du modèle tridimensionnel, les résultats unidimensionnels fourniront un aperçu des phases.

Toutes les simulations ont été faites pour $G = 0.1$, $J_1 = 1$ et $J_2 = -1$. On les exécute en diminuant graduellement la température pour chaque valeur de J , sans changer l'état du système. Ce "trempage" permet une meilleure stabilité numérique des phases à basse température et conserve le signe de l'hélicité $((++\mp)$ ou $(--\pm))$ pour toutes les températures.

4.2.2 Résultats

Nous présentons à la Figure 24 un profil typique des paramètres d'ordre $\langle c_1(\tilde{q}) \rangle$ et $\langle s_1(\tilde{q}) \rangle$ pour $N = 40$ et avec l'algorithme de torsion. Bien qu'aucune transition de phase ne soit évidente, on observe que, pour $J = -0.15$, les composantes s s'ordonnent à plus haute température que les composantes c , tel que prévu à la Figure 17. Des simulations semblables pour d'autres valeurs de J confirment que les composantes s s'ordonnent avant les composantes c pour J inférieur à une petite valeur négative, et l'inverse pour des J supérieurs à cette valeur.

Pour comparer les spectres des amplitudes moyennes selon les deux méthodes, on produit $\langle c_\mu(\tilde{q}) \rangle$ et $\langle s_\mu(\tilde{q}) \rangle$ pour N valeurs de \tilde{q} réparties uniformément entre 0 et π . Pour $N = 40$, des simulations utilisant des conditions périodiques fournissent des résultats presque identiques, mis à part

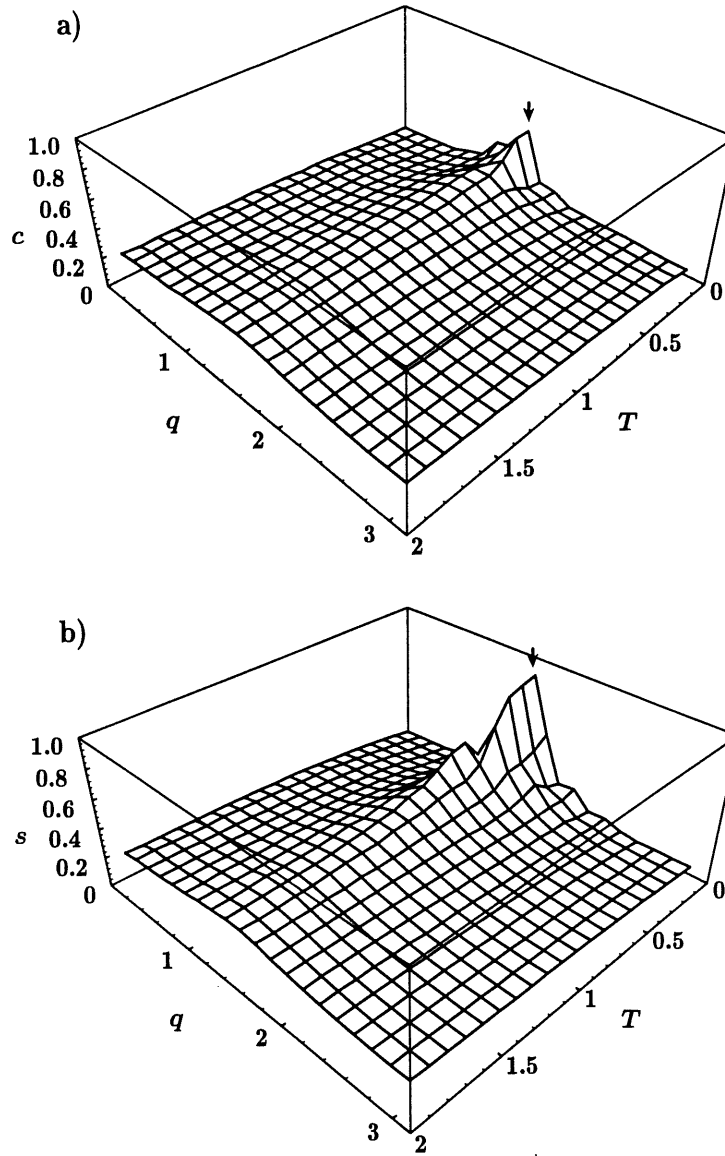


Figure 24: Profils a) $\langle c_1(q, T) \rangle$ et b) $\langle s_1(q, T) \rangle$ pour $J = -0.15$, $G = 0.1$ et $J_2 = -1$ pour un réseau unidimensionnel de trois colonnes. Les pics apparaissent à q_0 .

des valeurs moyennes un peu inférieures (à cause des fluctuations plus élevées) et des pics légèrement déplacés. Pour $N = 12$ toutefois, la différence est très marquée : avec l'algorithme de torsion, des petites tailles produisent un élargissement du pic principal, mais les conditions périodiques détruisent

complètement le pic principal. L'algorithme de torsion réduit donc effectivement la frustration artificielle que créent des conditions aux frontières périodiques sur des phases incommensurables avec la taille du réseau.

Alors que les valeurs moyennes des amplitudes (4.26) et (4.27) convergent assez rapidement, les relations de phases (4.28) à (4.33), qui proviennent d'un rapport de deux quantités fluctuantes, demandent des simulations plus longues. Nous aurions pu arrêter l'accumulation des amplitudes après 1000 MCS/S et obtenir des résultats comparables, mais le calcul des phases exigeait plus d'itérations.

En répétant la simulation pour plusieurs valeurs de J et pour toute une gamme de températures, on obtient toujours $\langle \cos(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(q_0) \rangle \approx 0$ et $\langle \sin(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(q_0) \rangle \approx \pm 1$, avec les signes correspondant aux configurations d'hélicité calculées en champ moyen : $(++-)$ ou $(--+)$ pour $|J| < 0.1$ et $(+++)$ ou $(---)$ pour $|J| > 0.1$ (voir Figure 10). À la condition que les amplitudes $\langle c_\mu(q_0) \rangle$ et $\langle s_\mu(q_0) \rangle$ soient suffisamment grandes, on obtient des différences de phases tout à fait semblables à celles calculées en champ moyen.

4.3 Système tridimensionnel

4.3.1 Méthode

Nous effectuons les simulations sur un réseau de colonnes triangulaire de 6×6 , c'est-à-dire qu'on simule 12 groupes de trois colonnes. Cette taille est suffisante pour distinguer les phases et pour estimer les températures de transition. On utilise des conditions périodiques dans le plan (perpendiculairement aux colonnes) et l'algorithme de torsion dans la direction des colonnes.

Quand on ne s'intéresse qu'aux valeurs $\langle c_\mu(\tilde{q}) \rangle$ et $\langle s_\mu(\tilde{q}) \rangle$, on utilisera des colonnes de $N = 40$ sites : ces valeurs moyennes convergent assez rapidement et

2000 MCS/S (dont 1000 pour la thermalisation) suffisent. Par contre, lorsqu'on calcule les phases relatives, on devra réaliser des simulations plus longues (25000 MCS/S dont 5000 pour la thermalisation) et on se contentera de $N = 12$ sites par colonnes.

On identifie les phases avec des coefficients semblables à ceux des équations (4.22) à (4.25) :

$$a_\mu^c(\tilde{q}) = (2/12N) \sum_{(i,j) \in R_\mu} \sum_k \cos \phi_{ijk} \cos \tilde{q}r_k, \quad (4.34)$$

$$b_\mu^c(\tilde{q}) = (2/12N) \sum_{(i,j) \in R_\mu} \sum_k \cos \phi_{ijk} \sin \tilde{q}r_k, \quad (4.35)$$

$$a_\mu^s(\tilde{q}) = (2/12N) \sum_{(i,j) \in R_\mu} \sum_k \sin \phi_{ijk} \cos \tilde{q}r_k, \quad (4.36)$$

$$b_\mu^s(\tilde{q}) = (2/12N) \sum_{(i,j) \in R_\mu} \sum_k \sin \phi_{ijk} \sin \tilde{q}r_k. \quad (4.37)$$

R_μ représente le sous-réseau des colonnes d'indice μ . Les paramètres d'ordre et les phases ont la même expression que pour la simulation unidimensionnelle (voir les équations (4.26) à (4.33)).

4.3.2 Diagramme de phases thermique

Nous présentons à la Figure 25 des profils semblables à ceux de la Figure 24, mais pour un réseau tridimensionnel. On observe un pic principal à $\tilde{q} = q_0$ et un pic secondaire à $\tilde{q} = 3q_0$, replié dans l'intervalle $[0, \pi]$. Plusieurs de ces simulations pour différentes valeurs de J permettent de construire un diagramme de phases thermique. La température critique de transition est définie arbitrairement comme la température à laquelle l'amplitude d'un pic est à la moitié de son amplitude maximum, à température nulle. On étudie également les valeurs moyennes $\langle \cos(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(q_0) \rangle$ et $\langle \sin(\phi_\mu^s - \phi_\mu^c)(q_0) \rangle$ tel que précédemment.

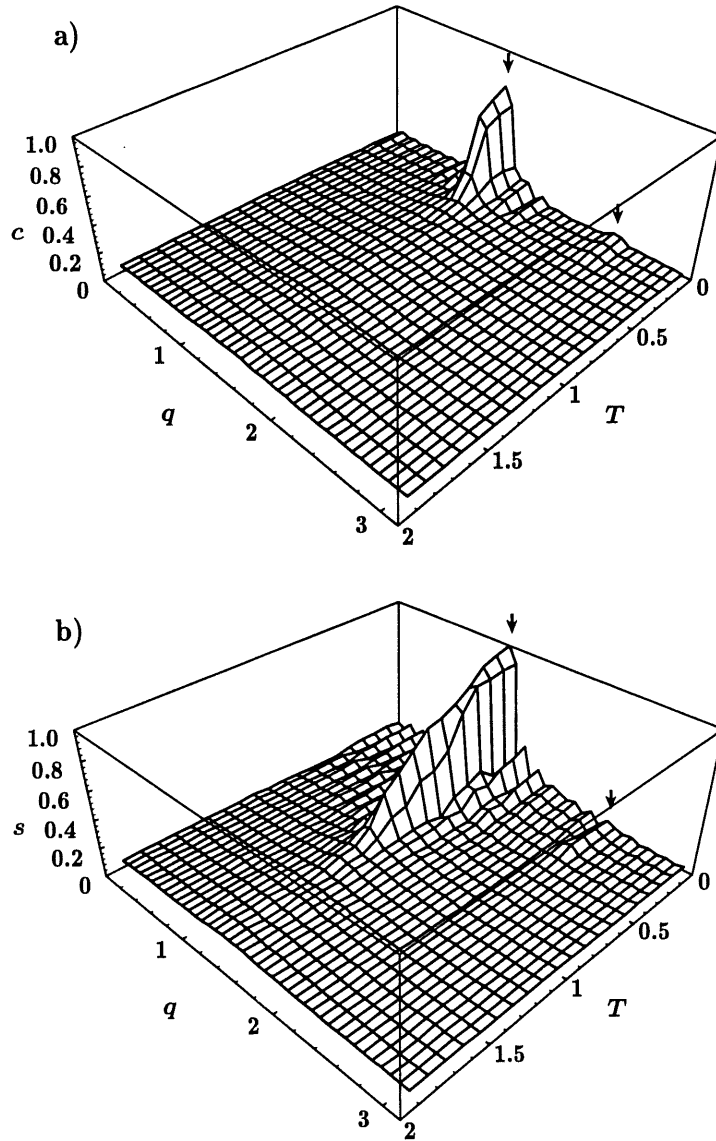


Figure 25: Profils a) $c_1(q, T)$ et b) $s_1(q, T)$ pour $J = -0.15$, $G = 0.1$ et $J_2 = -1$ pour un réseau tridimensionnel. Les pics principaux apparaissent à q_0 .

La Figure 26 est le diagramme de phases thermique obtenu avec ces simulations. En comparant ce diagramme à celui calculé avec l'approximation du champ moyen (Figure 17), on remarque que des phases H de configurations différentes ne semblent pas pouvoir se voisiner. Il s'ouvre entre les phases $H(+++)$ et $H(++-)$ une phase polarisée linéairement. D'après les résultats à

température nulle [20], nous supposons que les phases linéairement polarisées ont une largeur nulle à $T = 0$. Sur le diagramme, les points à $T = 0$ signifient que, pour ces valeurs de J , aucune transition de phase n'a pu être clairement identifiée (compte tenu de la taille du réseau et de la difficulté de faire des simulations à basse température). La nature exacte du diagramme à basse température reste incertaine.

Nous pensons que les disparités entre les figures 26 et 17 viennent de ce que le développement de l'énergie libre ne tient compte que très partiellement de la contrainte $|\mathbf{S}_{\mu m}| = 1$. Cette contrainte, en conjonction avec le fait que le système est d'autant plus frustré que $|J| = |G|$, augmente l'effet des fluctuations sur l'ordre à basse température. Ces fluctuations favorisent une phase polarisée linéairement au détriment d'une phase elliptique. Aussi, plutôt que d'avoir une transition du premier ordre $H(+++) \leftrightarrow H(++-)$ somme toute assez brutale (une colonne doit inverser son hélicité), le système passe par deux transitions du second ordre.

Seules quelques simulations ont été conduites suffisamment longtemps pour déterminer précisément les différences de phases : à $J = -0.15, -0.05, 0.05$ et 0.15 . Toutefois, il apparaît clairement que les configurations d'hélicité et les différences de phases du calcul en champ moyen sont en accord avec les présents résultats.

On ne doit pas accuser l'algorithme de torsion d'avoir corrompu les résultats des simulations Monte-Carlo au point de les faire ressembler à ceux du calcul en champ moyen. Sur la base des simulations unidimensionnelles, il semble que la taille des colonnes soit suffisante pour rendre négligeable l'effet des conditions aux bords, du moins en ce qui a trait au diagramme de phases dans le régime quasi-unidimensionnel. En fait, les transitions de phases viennent des couplages inter-colonnes, alors que l'algorithme de torsion n'est utilisé que le long des colonnes (le réseau fini est muni de conditions périodiques dans les autres directions). C'est l'augmentation du nombre de colonnes, c'est-à-dire de la taille transversale, et non une augmentation de la

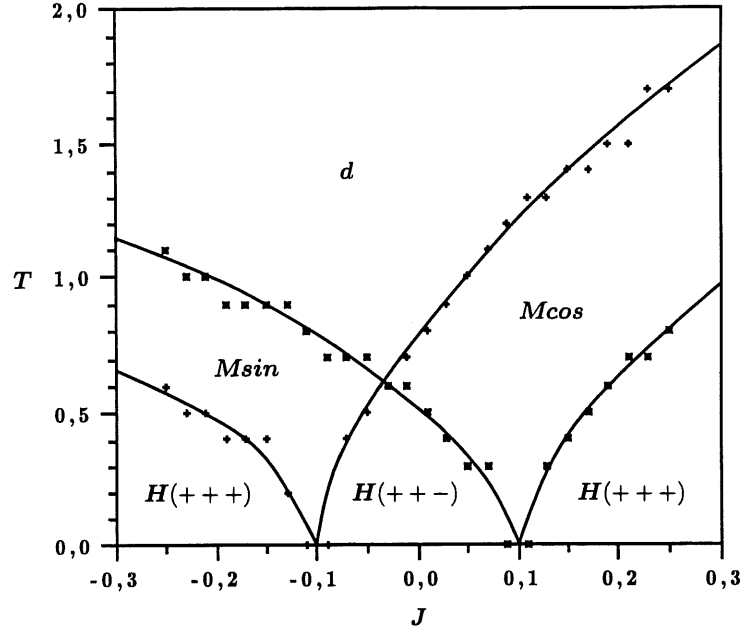


Figure 26: Diagramme de phases thermique obtenu par simulation Monte-Carlo pour $G = 0.1$ et $J_2 = -1$ (voir la Figure 17 pour les résultats du champ moyen). La ligne continue est un guide visuel.

longueur des colonnes, qui fait apparaître ce qui à taille infinie devrait être une véritable transition de phase. L'algorithme de torsion a toutefois l'avantage de stabiliser des phases modulées plus réalistes pour des tailles plus petites. Il est apparu que l'algorithme de torsion réduisait les fluctuations, ce qui en principe est un désavantage, mais ce qui en fait permet de produire plus rapidement des résultats interprétables. Dans la mesure où ce travail se contente d'identifier les phases et non d'étudier les transitions de phases, la méthode est acceptable.

CONCLUSION

Dans la perspective de raffiner le modèle des phases H et D_{hd} du HHTT, ce travail de maîtrise contribue à confirmer plusieurs précédents résultats, mais également à dissiper certaines disparités entre des résultats obtenus par des approches différentes.

Pour un réseau bidimensionnel de variables XY-Ising, les diagrammes thermiques obtenus par un calcul de champ moyen et par des simulations Monte-Carlo [19] ont au mieux des topologies comparables. Par contre, les calculs pour un réseau tridimensionnel de variables XY fournissent des résultats en champ moyen presque identiques aux résultats des simulations Monte-Carlo. La ressemblance des diagrammes des Figures 17 et 26 est entre autre due au fait que le système étudié résoud la frustration triangulaire beaucoup mieux qu'un système bidimensionnel de variables XY et Ising. Cette frustration atténuée améliore à la fois la validité du développement à un bas ordre de l'énergie libre et diminue l'effet des fluctuations sur les phases du système, à un point tel que les deux approches produisent des diagrammes de phases comparables jusqu'à des températures assez basses. Mais surtout, il est clair que les fluctuations sont plus faibles en trois qu'en deux dimensions.

Les travaux de Hébert et Caillé [20], portant sur l'état fondamental d'un modèle essentiellement identique à celui du présent travail, fournissent un important point de comparaison. Les résultats à température finie s'accordent relativement bien avec le diagramme de phases de l'état fondamental. Pour des couplages inter-colonnes faibles, les configurations d'hélicité correspondent et, pour des couplages plus forts, on retrouve à température nulle le phénomène de spin-flop obtenu à température finie. Une part importante des incompatibilités vient du fait que le calcul à température nulle suppose que les colonnes sont polarisées circulairement, ce que nous ne faisons pas dans ce travail. Notre modèle est aussi plus flexible en ce qu'il permet des amplitudes différentes pour chacun des trois types de colonnes.

Dans le régime quasi-unidimensionnel des couplages, les diagrammes des Figures 17 et 26 laissent penser qu'il existe au-dessus des phases hélicoïdales elliptiques des phases polarisées linéairement. Vis-à-vis du composé étudié (le HHTT), il ne faut toutefois pas oublier que le modèle plastique que nous utilisons n'est probablement pas valide près de la température critique, puisqu'il néglige l'ordonnement des positions, qui se fait en parallèle à celui des orientations. Nous devons donc être prudents dans l'interprétation de cette phase linéaire, d'autant plus que plusieurs aspects déterminants du composé (dont le raidissement des chaînes aliphatiques) ne sont pas pris en compte par notre modèle. Malgré tout, vu que les mesures de diffraction X faites à ce jour ne permettent pas de distinguer les phases linéaires des phases hélicoïdales, il nous semble justifié de garder ouverte la question de l'existence de phases polarisées linéairement. Une réponse à cette question, ainsi qu'à celle du mécanisme exact de la transition $D_{hd} \leftrightarrow H$, viendra d'études expérimentales supplémentaires et d'une analyse théorique de la transition liquide-solide dans les colonnes.

ANNEXE: Calcul de $|\langle S_{\mu m} \rangle|$

Ce calcul est valable pour tout système où chaque spin est un vecteur unitaire à deux composantes. Avec la notation utilisée dans le mémoire, l'hamiltonien effectif à un corps s'écrit :

$$H_{CM} = - \sum_{\mu m} \mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}} \cdot \mathbf{S}_{\mu m}.$$

Supposons que chaque spin $\mathbf{S}_{\mu m}$ est normalisé à 1 et qu'il forme un angle $\gamma_{\mu m}$ avec le champ $\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}$. On peut écrire

$$H_{CM} = - \sum_{\mu m} |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}| \cos \gamma_{\mu m}$$

On sait qu'en moyenne, chaque spin s'oriente suivant le champ effectif en son site, et donc $\langle \gamma_{\mu m} \rangle = 0$. De même, on a $\langle \sin \gamma_{\mu m} \rangle = 0$. Par contre, à cause des fluctuations, $\langle \cos \gamma_{\mu m} \rangle < 1$. À l'équilibre thermodynamique, on a la valeur moyenne :

$$\langle \cos \gamma_{\mu m} \rangle = \frac{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma_{\mu m} \cos \gamma_{\mu m} \exp(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}| \cos \gamma_{\mu m})}{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\gamma_{\mu m} \exp(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}| \cos \gamma_{\mu m})}$$

Cette valeur est directement reliée à $|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle|$:

$$|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| = \sqrt{\langle \sin \gamma_{\mu m} \rangle^2 + \langle \cos \gamma_{\mu m} \rangle^2} = \langle \cos \gamma_{\mu m} \rangle.$$

Utilisant les fonctions de Bessel modifiées I_0 et I_1 , on peut écrire

$$|\langle \mathbf{S}_{\mu m} \rangle| = \frac{I_1(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|)}{I_0(\beta |\mathbf{H}_{\mu m}^{\text{eff}}|)}.$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DE GENNES, P.-G., PROST, J., *The physics of liquid crystals* (2e édition), Oxford University Press (1993).
- [2] CHANDRASEKHAR, S., *Liquids crystals* (2e édition), Cambridge University Press (1992).
- [3] CHANDRASEKHAR, S., RANGANATH, G. S., Rep. Prog. Phys. **53**, 57 (1990).
- [4] LANDAU, L. D., LIFSHITZ, E. M., *Statistical physics* (3e édition), Pergamon Press (1980).
- [5] CHANDRASEKHAR, S., Phil. Trans. R. Soc. A **309**, 93 (1983).
- [6] FONTES, E., HEINEY, P. A., DE JEU, W. H., Phys. Rev. Lett. **61**, 1202 (1988).
- [7] IDZIAK, S., thèse de doctorat, Université de Pennsylvanie (1992).
- [8] CAILLÉ, A., HÉBERT, M., Phys. Rev. E **54**, R4544 (1996).
- [9] GRAMSBERGEN, E. F., HOVING, H. J., DE JEU, W. H., PRAEFCKE, K., KOHNE, B., Liq. Cryst. **1**, 397 (1986).
- [10] FONTES, E., thèse de doctorat, Université de Pennsylvanie (1989).
- [11] HÉBERT, M., thèse de doctorat, Université de Sherbrooke (1995).
- [12] PESQUER, M., COTRAIT, M., MARSAU, P., VOLPILHAC, V., J. Phys. France **41**, 1039 (1980).
- [13] COTRAIT, M., MARSAU, P., PESQUER, M., VOLPILHAC, V., J. Phys. France **43**, 355 (1982).
- [14] HÉBERT, M., CAILLÉ, A., BEL MOUFID, A., Phys. Rev. B **48**, 3074 (1993).
- [15] HÉBERT, M., CAILLÉ, A., Phys. Rev. B **49**, 55 (1994).
- [16] CAILLÉ, A., HÉBERT, M., PLUMER, M. L., Phys. Rev. B **49**, 3104 (1994).

- [17] PLUMER, M. L., CAILLÉ, A., HEINONEN, O., Phys. Rev. B **47**, 8479 (1993).
- [18] HÉBERT, M., CAILLÉ, A., Phys. Rev. E **51**, R1651 (1995).
- [19] HÉBERT, M., PLUMER, M. L., Phys. Rev. E **54**, 550 (1996).
- [20] HÉBERT, M., CAILLÉ, A., Phys. Rev. E **53**, 1714 (1996).
- [21] HEINONEN, O., Phys. Rev. B **47**, 2661 (1993).
- [22] FUKUI, Y., HORIGUCHI, T., Interdisciplinary Information Sciences, vol. 1, no 2, pp. 133-149 (1995).
- [23] SELKE, W., *Spatially Modulated Structures in Systems with Competing Interactions*, in Phase Transitions and Critical Phenomena **15**, Academic Press (1992).
- [24] REDNER, S., STANLEY, H. E., Phys. Rev. B **16**, 4901 (1977).
- [25] CHOI, H.-Y., HARRIS, A. B., MELE, E. J., Phys. Rev. B **40**, 3766 (1989).
- [26] LEE, D. H., JOHANNOPOULOS, J. D., NEGELE, J. W., LANDAU, D. P., Phys. Rev. B **33**, 450 (1985).
- [27] STANLEY, H. E., *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Oxford University Press, 308 p. (1971).
- [28] BAK, P., VON BOEHM, J., Phys. Rev. B **21**, 5207 (1980).
- [29] NETZ, R. R., BERKER, A. N., Phys. Rev. Lett. **66**, 377 (1991). Voir aussi le commentaire : BANAVAR, J. R., CIEPLAK, M., MARITAN, A., Phys. Rev. Lett. **67**, 1807 (1991).
- [30] NETZ, R. R., BERKER, A. N., J. Appl. Phys. **70**, 6074 (1991).
- [31] PLUMER, M. L., CAILLÉ, A., HOOD, K., Phys. Rev. B **40**, 4958 (1989).
- [32] PLUMER, M. L., CAILLÉ, A., Phys. Rev. B **42**, 10388 (1990).
- [33] IMRY, Y, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 567 (1975).
- [34] BINDER, K. (éditeur), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Topics in Current Physics **7**, 376 p. (1979).

- [35] MAILHOT, A., *Introduction aux méthodes Monte-Carlo classiques, in Simulations numériques en physique 2* (École d'été du CRPS), pp. 391-424 (1993).
- [36] MÜLLER-KRUMBHAAR, H., BINDER, K., J. Stat. Phys. **8**, 1 (1973).
- [37] SWENDSEN, R. H., WANG, J.-S., Phys. Rev. Lett. **58**, 86 (1987).
- [38] WOLFF, U., Phys. Rev. Lett. **62**, 361 (1989).
- [39] SASLOW, W. M., GABAY, M., ZHANG, W.-M., Phys. Rev. Lett. **68**, 3627 (1992).
- [40] COLLINS, M., SASLOW, W. M., Phys. Rev. B **53**, 8533 (1996).